

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



TESIS DOCTORAL

Aceros patinables (Cu, Cr, Ni): resistencia a la corrosión atmosférica y soldabilidad

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Heidis Patricia Cano Cuadro

Directores

Manuel Morcillo Linares
Daniel de la Fuente García
José María Amo Ortega

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**ACEROS PATINABLES (Cu, Cr, Ni): RESISTENCIA A LA
CORROSIÓN ATMOSFÉRICA Y SOLDABILIDAD**

MEMORIA para optar al grado de Doctor presentada por:

Heidis Patricia Cano Cuadro
Licenciada en Químicas

Bajo la dirección de los doctores:

Manuel Morcillo Linares, Daniel de la Fuente García y
José María Amo Ortega

Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad
CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
(CENIM)
AGENCIA ESTATAL CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
(CSIC)

MADRID, 2013

*El hierro se afila con el hierro,
y el hombre en el trato con el hombre*

(Proverbios, 27:17)

Dedicado:

A Dios por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud y fortaleza para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor, a mi Esposo Keving por su apoyo y amor a pesar de las dificultades de la distancia, a mis Padres William y Neyla por sus oraciones, apoyo y amor incondicional y a mis hermanos Juan Carlos, William José, Tatiana y Yuli por su apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo.

Gracias.

i. AGRADECIMIENTOS

Al finalizar un trabajo tan arduo y lleno de dificultades, como el desarrollo de una tesis doctoral, es inevitable ver que la magnitud de ese aporte hubiese sido imposible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justa y consecuente con ellos, expresándoles mis agradecimientos.

Debo agradecer de manera especial y sincera al Dr. Manuel Morcillo por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiarme han sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigadora y como persona. Las ideas propias, siempre enmarcadas en su orientación y rigurosidad, han sido la clave del buen trabajo que hemos realizado juntos, el cual no se puede concebir sin su siempre oportuna participación. Le agradezco también al Dr. Daniel de la Fuente por su capacidad para guiarme y ayudarme y el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis. Muchas gracias.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento al Dr. José María Amo por su importante aporte y participación en el desarrollo de esta tesis. Debo destacar, por encima de todo, su disponibilidad y paciencia siempre. No cabe duda que su participación ha enriquecido el trabajo realizado.

A los demás integrantes del grupo CAPA; al Dr. Joaquín Simancas, quien por su amabilidad y constante disposición en cualquier imprevisto estuvo atento. A la Dra. Belén Chico gracias por tu apoyo y por tus grandes enseñanzas en el trabajo de laboratorio. Al Dr. Iván Díaz, compañero de despacho en todo este tiempo, gracias por tu apoyo incondicional y ayuda siempre que lo necesitaba, por aguantarme todo estos cuatro años y de quien he aprendido mucho, ojalá esta amistad perdure. Y a las demás personas que ya no están: al Dr. Jesús Vega, gracias por tu aporte y ayudarme a sentirme como en casa cuando escuchaba música de mi tierra, a Miguel Ángel (Miliqui), gracias por tus chistes que me alegraban, por tu ayuda incondicional para cualquier trabajo en el taller y por esos viajes a Camariñas que los recordaré siempre, a

muy alta velocidad; y también a Antonio Baz por tu ayuda cuando necesitaba realizar un trabajo en el taller.

Además del grupo CAPA hay personas que me ayudaron siempre, quizás con unas bonitas palabras llenas de ánimo y mucha alegría y que no puedo dejar de mencionarlas; a la Dra. María Lorenza Escudero gracias por su apoyo incondicional siempre, por ofrecerme toda su confianza y amistad. A Cris, Irene, Juan Carlos, Emilio, Diana, Rodrigo, Santi, David, Manuel, Oscar, Laura, Lucía y Violeta, muchas gracias por todo.

A aquellas personas que de un modo u otro me ayudaron con la realización de muchos ensayos como al Dr. Víctor López y Chus por sus enseñanzas en metalografía, a Cesar (q.e.p.d) por su ayuda con los espectros DRX y siempre mostrarme una sonrisa amable y graciosa, y al Dr. José F. Marco, del Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC), por sus aportes en la técnica de Espectroscopía Mössbauer y su paciencia en la enseñanza de ésta.

A los Doctores Phillipe Dillmann y Delphine Neff del laboratorio de Archéomatériaux et Prévision de l'Altération" (LAPA) por su colaboración y apoyo en la realización de una estancia en su laboratorio y la enseñanza de técnicas como la Espectroscopía Raman, entre otras.

Y bueno, en lo personal no puedo olvidarme de mis amigos colombianos que viven en diferentes ciudades de España, que de un modo u otro me apoyaron siempre, dándome sus ánimos, a Malka, Renzo, Luis Fernando, Andersson, quien con esos encuentros fortuitos de vez en cuando me daban fuerzas para seguir adelante.

A mis amigos que están en Colombia, Yasmin, Gisel, Sandra Muñoz, Isel, Juan Carlos, Carmelo, Sandra, Delsa, Naty y Jessica quienes siempre estuvieron atentos y dándome todo su apoyo para seguir adelante.

Y por último a aquellas personas que fui conociendo en este camino, especialmente a Inma y Yolanda.

Gracias.

ii. RESUMEN

La utilización del acero mantiene una posición predominante en la ingeniería de los materiales. Concretamente, los aceros de alto comportamiento tienen un desarrollo creciente a nivel mundial, especialmente los denominados aceros patinables, que se corresponden con aceros de baja aleación y alto límite elástico.

Los aceros patinables (“low alloy steels o “weathering steels”) son aceros suaves con un contenido en carbono inferior al 0,2% en peso, a los que se han adicionado como elementos aleantes P, Cu, Cr y Ni principalmente, en una cantidad global no superior al 3-5%. Se caracterizan por desarrollar con el paso del tiempo en su exposición atmosférica una capa de herrumbre adherente y protectora, llamada “pátina”, que disminuye notablemente la velocidad de corrosión atmosférica.

Resulta de interés avanzar en el desarrollo de estos aceros patinables con el fin de conocer su comportamiento en un intervalo amplio de concentración de los elementos aleantes, así como de conocer su influencia actuando conjuntamente, cuestión que suscita gran controversia en la literatura científica. En particular resulta de la mayor importancia conocer en aceros patinables avanzados el efecto del Ni a concentraciones más elevadas (1-3%) que las correspondientes a aceros patinables convencionales (<1%), donde existe escasez de información bibliográfica.

Sobre estas bases se diseñó un estudio experimental fabricándose en el CENIM 14 aceros (C1-C14), a partir de un acero al cobre como referencia (Cu, 0,29%), se modificó la composición en cuanto a los contenidos en Cu (0,29-1,06%), Cr (0,08-0,54%) y Ni (0,12-2,92%), para el estudio del efecto de los distintos elementos aleantes, actuando bien aisladamente o en combinación, tratando de buscar sinergismos en su comportamiento.

No se quiso desaprovechar esta oportunidad para llevar a cabo la investigación en un amplio espectro de condiciones atmosféricas, desde las menos agresivas (atmósferas rural y urbana de El Pardo (Madrid) y Madrid respectivamente), a las atmósferas industriales de Avilés (Asturias) y Kopisty (Republica Checa), y a las marinas de Cabo Vilano (La Coruña), para conocer en profundidad la aplicabilidad de estos materiales en

función de las condiciones ambientales de la atmósfera. En este trabajo se exponen los resultados obtenidos después de tres años de exposición atmosférica.

En la investigación que se presenta en esta Memoria se acude a un número importante de técnicas experimentales:

- a. Ensayos naturales de exposición atmosférica y ensayos de laboratorio cíclicos (humectación/secado), de corrosión acelerada, del tipo Cebelcor.
- b. Técnicas de caracterización de herrumbres, como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Mössbauer (EM) (en el Instituto de Química-Física Rocasolano, CSIC), espectroscopía microRaman (ER) (en el Laboratorio de arqueometalurgia y previsión de la alteración “LAPA”, Paris, Francia), microscopía óptica con luz polarizada y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- c. Técnicas electroquímicas, como potencial de corrosión a circuito abierto y su evolución con el tiempo y, Sonda Kelvin de Barrido (SKB)

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación indican que, independientemente de la composición del acero y del ambiente en que han estado expuestos, todos los aceros exhiben un crecimiento parabólico de la corrosión con el tiempo, sin que después de 3 años de exposición atmosférica se haya llegado a una total estabilización de la capa de herrumbre. No se observan grandes diferencias en las resistencias a la corrosión atmosférica al aumentar el contenido en cobre de la aleación, de 0,29% a 1,06%, o del contenido en cromo, de 0,08% al 0,50%. No así en el caso del níquel, particularmente para contenidos del 2-3% de este elemento. La mayor resistencia a la corrosión atmosférica de los aceros patinables avanzados (Ni, 1-3%) se debe a la existencia de goetita nanofásica (superparamagnética), con tamaño de grano de partícula inferior a 15nm. La fracción de goetita nanofásica aumenta con el contenido de níquel en el acero.

La herrumbre formada sobre los aceros patinables está constituida por oxihidróxidos, como lepidocrocita, goetita y akaganeita, y óxidos tales como magnetita y/o maghemita y ferrihidrita; no obstante la proporción relativa de estas fases dentro de la herrumbre está totalmente influenciada por la composición del acero, ambiente y el tiempo de exposición. La goetita y la ferrihidrita se localizan en estratos más internos de la capa de herrumbre, en tanto que la lepidocrocita lo hace preferentemente en la parte más

externa de la herrumbre (o bien en el interior de la capa de herrumbre rellenando grietas). La akaganeita puede encontrarse tanto en la zona más externa como en la zona más interna o en la vecindad de grietas.

La capa de herrumbre formada sobre los aceros patinables, independientemente del ambiente y de la composición del acero, está constituida por dos subcapas, una interna de color gris más compacta, densa e isótropa y otra externa, más porosa y anisótropa. El Cu y el Ni tienden a distribuirse en toda la capa de herrumbre, en tanto que el Cr tiende a concentrarse en la subcapa interna.

Los aceros patinables considerados en esta investigación serían aptos para su aplicación (sin pintar) en las atmósferas de menor agresividad (rural, urbana, industrial y marina ligera). No así en el caso de la atmósfera marina severa de Cabo Vilano 2.

El largo tiempo que consumen los ensayos naturales de corrosión atmosférica no es en ocasiones compatible con el desarrollo de nuevos aceros patinables, de ahí la necesidad de realizar ensayos de laboratorio de corrosión acelerada para conocer en un corto espacio de tiempo su comportamiento en atmósferas simuladas. El ensayo más ampliamente utilizado es el ensayo clásico “Cebelcor”, donde las muestras son sometidas a condiciones alternantes de inmersión y emersión, de acuerdo a ciclos estándar de humectación/ secado.

La aceleración del ataque corrosivo es notoria, alcanzándose un estado estacionario (estabilización de la herrumbre) al cabo de tan solo 20-30 días de ensayo. El efecto de los distintos elementos aleantes (Cu, Cr y Ni), las fases encontradas en los productos de corrosión, la estructura de las capas de herrumbre, así como la tendencia de distribución de los elementos aleantes en ellas son muy similares a las obtenidas en los ensayos atmosféricos, por lo que en líneas generales podemos establecer que el ensayo acelerado “Cebelcor”, aunque con limitaciones, es una herramienta útil para simular en el laboratorio el comportamiento de los aceros patinables en la atmósfera en mucho menor tiempo de experimentación.

Para muchas de las aplicaciones de los aceros patinables, como por ejemplo la fabricación de puentes o estructuras importantes, se requiere que sus propiedades mecánicas sean elevadas, así como que tenga una soldabilidad adecuada. De nada

valdría disponer en estas situaciones de un acero patinable de muy buena resistencia a la corrosión atmosférica si no tiene una adecuada resistencia mecánica y soldabilidad.

Los aceros patinables C1, C2, C3, C4, C5, C7, C8 y C11 no presentan dificultad de soldabilidad por agrietamiento en frío, en cambio los aceros de mayor contenido en níquel, C6, C9, C10, C12, C13 y C14, necesitan un tiempo de enfriamiento más alto, entre las temperaturas de 800°C y 500°C, para evitar la formación de microestructuras de temple y por tanto riesgo de fragilización por hidrógeno. Los aceros con contenido en níquel de $\approx 3\%$ (aceros C10, C13 y C14) requieren aplicar precalentamiento para su aplicación en procesos de soldadura SMAW, ya que pueden presentar soldabilidad comprometida con el criterio de fisuración en frío. Se considera recomendable en estos aceros la utilización de aportaciones con alto contenido en Ni.

Es necesario adquirir un compromiso entre resistencia, ductilidad y soldabilidad en la fabricación de los aceros patinables, y en este sentido los aceros tipo C11 constituyen aceros en los que se observan buenos resultados en todos los aspectos mecánicos evaluados (dureza, límite elástico, resistencia a la tracción y porcentaje de alargamiento), así como una adecuada soldabilidad.

Asimismo, resulta también de interés conocer el comportamiento de la unión soldada en la exposición atmosférica para dilucidar aspectos tales como: mecanismos de corrosión de la unión soldada y su evolución con el tiempo, efecto del material de aporte, etc., en los que la literatura científica no es muy abundante. Para ello, probetas de todos los aceros patinables con depósitos de soldadura realizados con electrodo bajo en níquel (BN) y alto en níquel (AN), se expusieron durante dos años a las distintas atmósferas.

El proceso de corrosión atmosférica de la unión soldada se inicia en el rizado propio del cordón de soldadura, “metal de aporte” (MA), y en la inmediata vecindad del cordón con la chapa de acero por fenómenos de aireación diferencial en tanto que la “zona afectada térmicamente” (ZAT) permanece inalterada. El efecto de la unión soldada deja de sentirse en zonas alejadas del cordón, “metal base” (MB), donde el acero interacciona directamente con el medio atmosférico. Con el tiempo de exposición la corrosión afecta a toda la superficie de ensayo.

No se han observado diferencias importantes entre los electrodos BN y AN para su aplicación en la soldadura SMAW; su contenido en níquel tampoco era muy diferente.

ABSTRACT

The use of steel maintains a predominant position in materials engineering. Specifically, the high performance steels are showing an increasing development worldwide, especially those called weathering steels, which correspond to low-alloy steels and high strength.

Weathering steels (WS), also known as low-alloy steels, are steels with a carbon content of less than 0.2 wt.% to which mainly Cu, Cr, Ni, P, are added as alloying elements to a total of no more than 3–5 wt.% They are described as steels which develops a protective rust layer, called patina, which decreases significantly the rate of atmospheric corrosion.

It is interesting to advance in the development of these weathering steels in order to understand their behavior in a wide range of alloying elements concentration, as well as, to study its influence acting jointly, issue of great controversy in the scientific literature. In particular, it is of great importance to study, in the case of advanced weathering steels, the effect of Ni at higher concentrations (1-3%) than those for conventional weathering steels (<1%), where there is a shortage of bibliographic information.

All the weathering steels used in the present research (14 steels, C1-C14) have been manufactured at the National Centre for Metallurgical Research (CENIM). Starting from a reference copper steel (Cu, 0,29%), its composition was modified for the Cu (0,29-1,06%), Cr (0,08-0,54%) and Ni (0,12-2,92%) contents in order to study the effect of different alloying elements, acting either singly or in combination, trying to find synergisms in behavior.

This research has been conducted into a broad spectrum of atmospheric conditions, from the less aggressive (rural and urban atmospheres of El Pardo and Madrid respectively), industrial atmospheres of Aviles and Kopisty (Czech Republic), to marine atmospheres in Cabo Vilano (La Coruña). The applicability of these materials depending on the ambient conditions of the atmosphere has been studied. This thesis presents the results obtained after three years of atmospheric exposure.

In the research presented in this report a large number of experimental technique has been used:

- a. Natural atmospheric exposure tests and laboratory cyclic tests (wetting / drying), of accelerated corrosion (Cebelcor).
- b. Rusts characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy (MS) (at the Institute of Physical Chemistry Rocasolano, CSIC), microRaman spectroscopy (ER) (in the Laboratoire "Archéomatériaux et Prévision de l'Altération 'LAPA', Paris, France), polarized optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM).
- c. Electrochemical techniques such as corrosion potential at open circuit and its evolution over time and Scanning Kelvin Probe (SKP)

The results obtained in this research indicate that, regardless of the composition of the steel and the environment in which they have been exposed, all steels exhibit a parabolic growth of corrosion over time, but after three years of atmospheric exposure has come to a complete stabilization of the rust layer. No substantial differences were observed in the resistance to atmospheric corrosion by increasing the copper content of the alloy, from 0.29% to 1.06%, or chromium, 0.08% to 0.50%. However, this is not the case of nickel, particularly for 2-3% content of this element. The greatest resistance to atmospheric corrosion of advanced weathering steel (Ni, 1-3%) is due to the existence of nano-phase goethite (superparamagnetic), with particle grain size <15nm. Nano-phase goethite fraction increases with the nickel content in the steel.

The rust formed on the weathering steel consists on iron oxyhydroxides, as lepidocrocite, goethite and akaganeite, and iron oxides such as magnetite and/or maghemite and ferrihydrite. However, the relative proportion of these phases in the rust is totally influenced by the composition of the steel, environment and exposure time. Goethite and ferrihydrite are located in the innermost part of the rust layer, while lepidocrocite concentrates, preferably, in the outermost layer of rust (or inside the rust layer filling cracks). Akaganeite can be found both, in the outer and in the inner, zone or in the vicinity of cracks.

Rust layer formed on weathering steels, regardless of the environment and the steel composition, is composed of two sublayers, an internal gray more compact, dense and

isotropic and an outer, more porous and anisotropic. Cu and Ni tend to be distributed throughout the rust layer, whereas Cr tends to concentrate in the inner sublayer.

Weathering steels considered in this research would be suitable for application (without painting) in less aggressive atmospheres (rural, urban, industrial and light marine), but not in the case of severe marine atmosphere.

The long times that consume the natural atmospheric corrosion tests is sometimes not compatible with the development of new weathering steels. Therefore, it is necessary to perform laboratory tests of accelerated corrosion in order to know in a shorter time, the behavior of these materials in simulated atmospheres. The most widely used test is the classic "Cebelcor", where the samples are subjected to alternating conditions of immersion and emersion cycles according to standard wetting / drying.

The acceleration of corrosive attack is remarkable, reaching a steady state (stabilization of rust) after only 20-30 days of testing. The effect of different alloying elements (Cu, Cr and Ni), the phases found in the corrosion products, the structure of the layers of rust and the distribution tendency of the alloying elements in them are very similar to those obtained in atmospheric testing, so in general, we can establish that the accelerated test "Cebelcor", with limitations, is a useful tool in the laboratory to simulate the behavior of weathering steels in the atmosphere in much less time.

Many weathering steel applications, such as, the manufacture of bridges or important structures, require excellent mechanical properties, as well as, a suitable weldability. It is worthless to have a weathering steel with good atmospheric corrosion resistance but not suitable mechanical strength/weldability.

Weathering steels C1, C2, C3, C4, C5, C7, C8 and C11 are suitable for welding without risk of cold cracking, whereas steels with higher nickel content, C6, C9, C10, C12, C13 and C14, need longer cooling time between 800 °C and 500 °C, to prevent the formation of annealing microstructures and hence the risk of hydrogen embrittlement. Steels with nickel content of $\approx 3\%$ (steels C10, C13 and C14) require the application of preheating before SMAW welding, due to the risk of cold cracking. It is recommendable for these steels the use of electrodes with higher Ni content.

It is necessary to acquire a compromise between strength, ductility and weldability in the manufacturing of weathering steels. In this way, C11 type steels, have presented good results in both, mechanical properties (hardness, yield strength, resistance tensile strength and elongation percentage), as well as, weldability.

Furthermore, it is also interesting to know the behavior of the welded joint in atmospheric exposure to elucidate aspects such as: corrosion mechanisms at the welded joint and its evolution with time, effect of filler material, etc, in which the scientific literature is not abundant. For this, samples of all weathering steels with weld deposits made with low nickel electrode (BN) and high nickel electrode (AN), were exposed for two years at several atmospheres.

Atmospheric corrosion process at the welded joint starts in the curling of the weld "filler metal" (MA), as well as, in the immediate vicinity of the bead weld with the steel sheet due to differential aeration phenomena whereas the "heat affected zone" (HAZ) remains unchanged. The effect of the weld is not observed in remote areas of the bead weld, "base metal" (MB), where steel interacts directly with the atmospheric environment. With exposure time atmospheric corrosion affects the whole test surface.

No significant differences were observed between BN and AN electrodes for SMAW welding application. Anyway, the nickel content between them is not very different.

.

ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO.....	3
1.1.1. Mecanismos de corrosión.....	3
1.1.2. Productos de corrosión.....	7
<i>1.1.2.1. Dependencia de las condiciones ambientales.....</i>	<i>8</i>
<i>1.1.2.2. Morfología.....</i>	<i>10</i>
1.1.3. Estructura de las capas de herrumbre.....	11
<i>1.1.3.1. Estratificación de la capa de herrumbre.....</i>	<i>12</i>
<i>1.1.3.2. Distribución de los productos de corrosión en la capa de herrumbre...</i>	<i>12</i>
1.2. ACEROS PATINABLES.....	14
1.2.1. Definición.....	14
1.2.2. Desarrollo histórico.....	15
1.2.3. Efecto de los elementos aleantes.....	19
<i>1.2.3.1. Fósforo.....</i>	<i>19</i>
<i>1.2.3.2. Cobre.....</i>	<i>21</i>
<i>1.2.3.3. Cromo.....</i>	<i>24</i>
<i>1.2.3.4. Níquel.....</i>	<i>25</i>
1.2.4. Requisitos para la formación de capas protectoras de herrumbre....	27
1.2.5. Mecanismos de formación de las capas protectoras de herrumbre....	29
1.3. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE LOS ACEROS PATINABLES.....	34
1.3.1. Ensayos atmosféricos.....	35
1.3.2. Ensayos de laboratorio de corrosión acelerada.....	35

1.4.	EL ACERO PATINABLE COMO ELEMENTO ESTRUCTURAL	38
1.4.1.	Propiedades mecánicas.....	38
1.4.2.	Soldadura.....	39
1.4.2.1.	<i>Corrosión atmosférica de uniones soldadas.....</i>	43
1.4.2.2.	<i>Soldabilidad.....</i>	45
2.	OBJETIVOS PERSEGUIDOS EN ESTA INVESTIGACIÓN.....	49
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	55
3.1.	FABRICACIÓN DE ACEROS PATINABLES. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	57
3.2.	PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE ENSAYO.....	60
3.2.1.	Sin unión soldada.....	60
3.2.1.1.	<i>Para ensayos atmosféricos.....</i>	60
3.2.1.2.	<i>Para ensayos de laboratorio de corrosión acelerados (Cebelcor).....</i>	61
3.2.2.	Con uniones soldadas.....	62
3.3.	ENSAYOS ATMOSFÉRICOS.....	64
3.3.1.	Puntos de experimentación.....	64
3.3.2.	Estaciones de corrosión atmosférica.....	65
3.4.	ENSAYO DE CORROSIÓN ACELERADA “Cebelcor”.....	70
3.5.	EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN (PÉRDIDA DE MASA).....	73
3.6.	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN..	74
3.6.1.	Difracción de rayos X (DRX).....	74
3.6.2.	Espectroscopía Mössbauer (EM).....	76
3.6.3.	Espectroscopía Raman.....	81
3.6.4.	Microscopía óptica (MO).....	85

3.6.5.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	85
3.7.	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA UNIÓN	
	SOLDADA.....	86
3.8.	DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES.....	88
3.8.1.	Caracterización microestructural.....	88
3.8.1.1.	<i>Acero base.....</i>	<i>88</i>
3.8.1.2.	<i>Unión soldada.....</i>	<i>89</i>
3.8.2.	Caracterización mecánica.....	90
3.8.2.1.	<i>Acero base.....</i>	<i>90</i>
3.8.2.2.	<i>Unión soldada.....</i>	<i>92</i>
3.8.2.3.	<i>Metal de aportación.....</i>	<i>92</i>
3.9.	CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE LA UNIÓN	
	SOLDADA.....	92
4.	RESULTADOS.....	95
4.1.	ENSAYOS ATMOSFÉRICOS.....	97
4.1.1.	Corrosión (pérdida de masa).....	97
4.1.2.	Coloración, textura y espesor de las herrumbres.....	103
4.1.3.	Naturaleza de los productos de corrosión.....	107
4.1.4.	Morfología superficial de la herrumbre.....	120
4.1.5.	Estructura de las capas de herrumbre.....	123
4.1.6.	Distribución de fases en la capa de herrumbre.....	129
4.1.7.	Distribución de los elementos aleantes en la capa de herrumbre.....	138
4.2.	ENSAYO DE CORROSIÓN ACELERADA “Cebelcor”.....	145
4.2.1.	Corrosión (pérdida de masa).....	145
4.2.2.	Coloración y textura de la herrumbres.....	147
4.2.3.	Naturaleza de los productos de corrosión.....	149
4.2.4.	Estructura de las capas de herrumbre.....	154
4.2.5.	Distribución de elementos aleantes en las capas de herrumbre.....	156

4.3.	PROPIEDADES ESTRUCTURALES.....	158
4.3.1.	Acero base.....	158
4.3.1.1.	<i>Caracterización microestructural.....</i>	158
4.3.1.2.	<i>Caracterización mecánica.....</i>	164
4.3.2.	Metal de aportación.....	168
4.3.2.1.	<i>Caracterización mecánica del metal de aportación.....</i>	168
4.3.3.	Unión soldada.....	170
4.3.3.1.	<i>Caracterización microestructural.....</i>	170
4.3.3.2.	<i>Caracterización mecánica.....</i>	176
4.3.3.3.	<i>Corrosión atmosférica de uniones soldadas</i>	183
4.3.3.4.	<i>Soldabilidad.....</i>	189
4.3.3.5.	<i>Distribución de elementos aleantes en las uniones soldadas.....</i>	199
5.	DISCUSION DE RESULTADOS.....	203
5.1.	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE LOS ACEROS PATINABLES.....	205
5.1.1.	Evolución de la corrosión con el tiempo de exposición.....	205
5.1.2.	Efecto del tipo de atmósfera.....	209
5.1.3.	Efecto de los elementos aleantes.....	212
5.1.4.	Predicción del comportamiento a largo plazo.....	220
5.1.5.	Aptitud para la exposición atmosférica en estado desnudo (sin recubrir).....	224
5.1.6.	Naturaleza de los productos de corrosión.....	233
5.1.7.	Estructura de las capas de herrumbre.....	243
5.2.	EVALUACIÓN ANTICIPADA EN LABORATORIO MEDIANTE EL ENSAYO “Cebelcor” DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE LOS ACEROS PATINABLES.	249
5.2.1	Velocidad de Corrosión.....	249
5.2.2	Capa de herrumbre	255

5.3.	PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL ACERO PATINABLE	
	SOLDADO.....	256
5.3.1.	Acero base.....	256
5.3.2.	Metal de aportación.....	259
5.3.3.	Soldabilidad.....	262
5.3.4.	Mecanismo de corrosión atmosférica de las uniones soldadas.....	265
6.	CONCLUSIONES.....	275
7.	ALGUNAS SUGERENCIAS SOBRE INVESTIGACIONES FUTURAS.....	281
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	285
9.	ANEXOS.....	303
	Anexo A. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESTACIONES DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA	305
	Anexo B. CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA DE LAS UNIONES SOLDADAS.....	321



1. INTRODUCCIÓN

1.1. CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO

1.1.1. Mecanismos de corrosión

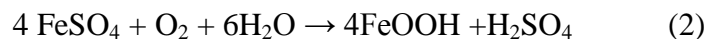
Vamos a exponer brevemente los diferentes modelos y mecanismos que han aparecido con el tiempo para explicar la corrosión atmosférica del hierro, señalando las importantes contribuciones realizadas por los diferentes investigadores.

Vernon [1-4] mostró el importante efecto de la humedad relativa y del contenido en SO₂, partículas sólidas, etc. de la atmósfera, acuñando el concepto de humedad relativa crítica a partir de la cual la corrosión del hierro aumenta notablemente.

A Schikorr [5] se debe la teoría de la corrosión atmosférica del acero basada en el “ciclo de regeneración ácida”, en el que después de una primera etapa de adsorción de SO₂ sobre la herrumbre, ocurre la formación de sulfato ferroso por la acción directa del SO₂ y oxígeno sobre el hierro



Posteriormente se forma más herrumbre a partir del sulfato ferroso en presencia de humedad con liberación de ácido sulfúrico [6, 7]



que reacciona con el Fe para dar más sulfato ferroso



Ya que el ácido sulfúrico se regenera con consumo de agua, la corrosión del metal depende del periodo de humectación superficial.

Aunque la teoría de Schikorr no explica detalladamente el mecanismo del proceso de formación de herrumbre, la hidrólisis oxidativa es muy importante en el proceso de corrosión atmosférica del acero [8]. Debe mencionarse no obstante, de acuerdo con Evans y Taylor [9], que esta hidrólisis oxidativa es muy lenta y únicamente afectaría al proceso de corrosión en su etapa de iniciación.

Horton [10-14], en un estudio de corrosión atmosférica de aceros patinables, observó por primera vez mediante microscopía óptica la estructura dual de la capa de herrumbre

formada como consecuencia del proceso de corrosión, proponiendo diversos mecanismos sobre el crecimiento de las capas de herrumbre:

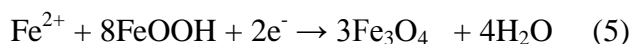
- I. Difusión de Fe^{2+} desde la interfase acero/herrumbre hacia el exterior atravesando la capa de herrumbre, formándose herrumbre en el exterior de la capa.
- II. Formación de herrumbre en la interfase acero/capa de herrumbre.
- III. Formación de herrumbre en el interior de la capa de herrumbre, en los poros y grietas existentes.

Desafortunadamente Horton no realizó una divulgación de sus resultados y conjeturas en los canales científicos más apropiados [10-14], lo que probablemente explica que sus importantes observaciones sobre el crecimiento de las capas de herrumbre pasasen desapercibidas para algunos investigadores.

Evans, [9, 15-17], posteriormente, desarrolla un modelo electroquímico para explicar la influencia observada del cambio en la humectación de la capa de herrumbre en la corrosión atmosférica del hierro. Evans postuló que en períodos en que la estructura porosa de la capa de herrumbre presenta un alto contenido en agua, la disolución anódica del hierro

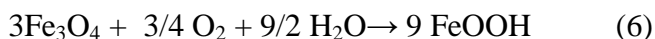


está balanceada por la reducción catódica de los óxidos del Fe (III) de la capa de herrumbre formándose magnetita



(Magnetita inestable)

Posteriormente, después de un secado parcial de la capa porosa de herrumbre, la magnetita es reoxidada por el oxígeno atmosférico, que ya tiene libre acceso a través de los poros de la capa por difusión gaseosa



Es decir, la propia herrumbre promueve la formación de más herrumbre mediante una reducción y re-oxidación alternada de la herrumbre pre-existente (ciclo autocatalítico). El origen catódico de la herrumbre explicaría su adherencia al metal base.

Un gran avance en el conocimiento científico del mecanismo de corrosión atmosférica del acero se debe a Stratmann. Stratmann y col.[18-21], en un estudio electroquímico de las transiciones de fase en la capa de herrumbre, demostró experimentalmente que la oxidación de la magnetita (Fe_3O_4) a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), como proponía Evans (reacción 6), no era posible. Stratmann propuso dividir el mecanismo de corrosión atmosférica del hierro en las siguientes tres etapas (Figura 1) [22]:

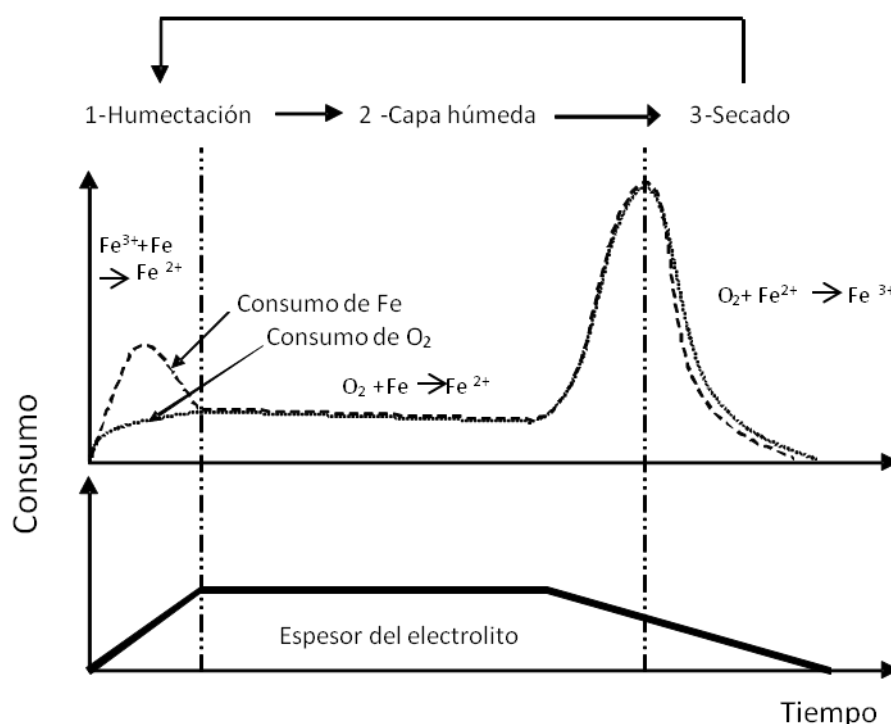
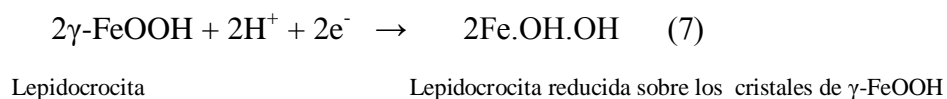


Figura 1. Mecanismo de formación de herrumbre según Stratmann. Ciclo de humectación – secado [22].

Etapla 1. Humectación de la superficie seca

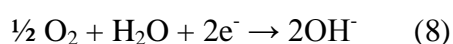
Como fue propuesto por Evans [15-17] y Evans y Taylor [9], la pila de corrosión se inicia con la disolución anódica del hierro (ecuación 4), balanceada por la reducción catódica del Fe (III) en la capa de herrumbre.



Durante esta etapa la reacción catódica de reducción del oxígeno es muy lenta en comparación con la disolución metálica. La velocidad de disolución metálica es alta y la cantidad de hierro disuelta depende del contenido en lepidocrocita reducible existente en la herrumbre.

Etapa 2. Superficie húmeda

Una vez consumida la lepidocrocita reducible, la reacción catódica del proceso de corrosión es la reducción catódica del oxígeno

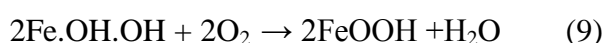
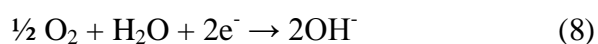


La velocidad de disolución metálica está determinada por la densidad de corriente límite de difusión de la reacción de reducción del oxígeno en la superficie de los poros de la capa de herrumbre. Ya que los poros de la capa de herrumbre están llenos de electrolito, la velocidad de corrosión es bastante lenta durante esta etapa, al ser la velocidad de difusión más lenta en fase líquida que en fase gaseosa.

Etapa 3. Secado de la superficie

Durante el secado, la velocidad de la reacción de reducción catódica del oxígeno, limitada por la difusión, es extremadamente rápida debido al adelgazamiento de la película de electrolito en la superficie interna de la capa de herrumbre. En consecuencia, la velocidad de corrosión es muy alta, siendo de nuevo la reducción del oxígeno la reacción catódica.

Además, el oxígeno puede reoxidar la lepidocrocita reducida (Fe.OH.OH) formada en la etapa 1.



Como consecuencia de la alta velocidad de corrosión, la etapa 3 domina la pérdida del metal durante todo el ciclo de humectación/ secado. En esta etapa 3, la capa reducida de

γ -FeOOH y las otras especies ferrosas se reoxidan por el oxígeno dando lugar a la formación de goetita y regeneración de lepidocrocita. Así pues, es durante esta etapa final cuando cambia la composición de la herrumbre, lo que da a lugar a una diferente intensidad del proceso de corrosión atmosférica a la espera del siguiente ciclo de humectación/secado (Figura 1).

Cuando la película de electrolito se consume se detiene completamente el proceso de corrosión.

1.1.2. Productos de corrosión [23]

Los productos de corrosión del hierro y sus aleaciones, conocido como herrumbre, comprenden varios tipos de óxidos, óxidos hidratados, oxihidróxidos y diversas sustancias cristalinas y amorfas que se forman como resultado de la reacción entre el hierro y el medio atmosférico. Proviene del sustrato metálico (productos endógenos) o de la propia atmósfera (productos exógenos).

La proporción de cada uno de estos productos depende de la composición del acero y del medio en el que está expuesto, así como del tipo e intensidad de los distintos factores meteorológicos tales como viento, temperatura y agua de lluvia. El tiempo de exposición también influye enormemente.

En la Tabla 1 se expone un limitado listado de los productos de corrosión más frecuentemente presentes en las capas de herrumbre formadas sobre el acero al carbono expuesto en la atmósfera. También es frecuente detectar un grupo de sales del tipo hidróxido de Fe (II/III), conocidos como herrumbre verde a causa de su color verde-azulado, así como de forma habitual fases no cristalinas (amorfas) y otras no estequiométricas [24, 25].

Además de todos los componentes mencionados, el hierro también puede dar lugar a otro tipo de sustancias, algunas de ellas conteniendo azufre, que juegan un papel importante en la corrosión del acero en atmósferas urbanas e industriales. Tales compuestos incluyen al sulfuro de hierro (II) heptahidratado (melanterita), tetrahidratado (rozenita) o monohidratado y el sulfato de hierro (III) $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$ hidratado. En la corrosión del acero en las atmósferas marinas es también posible

encontrar compuestos que contienen cloro, tales como el cloruro de hierro (II) $[\text{FeCl}_2]$ (laurencita), el cloruro de hierro (III) tetrahidratado $[\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ y el cloruro de hierro (III) hexahidratado $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

Tabla 1. Productos de corrosión encontrados en la capa de herrumbre [24, 25].

Denominación	Composición
Óxidos:	
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Magnetita	Fe_3O_4
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hidróxidos:	
Hidróxido ferroso	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
Hidróxido férrico	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$
Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$
Feroxihiita	$\delta'\text{-FeOOH}$
Otros:	
Cloruro ferroso	FeCl_2
Cloruro férrico	FeCl_3
Sulfato ferroso	FeSO_4
Sulfato férrico	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

1.1.2.1. Dependencia de las condiciones ambientales

La composición de la capa de herrumbre depende del electrolito superficial que se forma sobre el acero, variando por tanto con el tipo de atmósfera.

Hiller [26] considera que la fase $\gamma\text{-FeOOH}$ es el producto cristalino que primeramente se forma. En solución débilmente ácida $\gamma\text{-FeOOH}$ se transforma en $\alpha\text{-FeOOH}$, en un proceso que depende de la concentración de sulfato y de la temperatura. La fase $\alpha\text{-}$

FeOOH es muy estable y su solubilidad es unas 10^5 veces inferior a la de la fase γ -FeOOH [27].

En un estudio realizado por Almeida y col. [28] en 19 atmósferas rurales (no contaminadas) de Iberoamérica, los análisis de difracción por rayos X (DRX) en herrumbres formadas durante un año de exposición no detectaron fases cristalinas en 4 sitios (debido a la escasa cantidad de productos de corrosión formados), solamente lepidocrocita en 6 sitios, y lepidocrocita y goetita en los 9 sitios restantes.

En atmósferas marinas, en las que el electrolito superficial que se forma sobre el acero contiene cloruros, se forma akaganeita (β -FeOOH) [29]. Keller [29] comenta que la akaganeita puede contener hasta un 6% de cloruro y se forma, en un primer estadio del proceso de corrosión en soluciones que contienen cloruros, por hidrólisis del FeCl_3 o por oxidación del FeCl_2 en presencia de hierro. La formación de cantidades detectables de β -FeOOH en superficies del acero libremente expuestas requiere altas velocidades de depósito de cloruro (elevada salinidad atmosférica). Sin embargo, en superficies del acero protegidas de la lluvia puede encontrarse abundante β -FeOOH a bajas velocidades de depósito de cloruro [30].

La magnetita (Fe_3O_4) es otro de los constituyentes principales de la capa de herrumbre. La magnetita se forma por oxidación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ o de especies intermedias ferroso-férricas como la herrumbre verde [31]. Puede también formarse por reducción de FeOOH en condiciones de suministro limitado de oxígeno, según la reacción



La magnetita se suele encontrar después de exposiciones prolongadas en la zona adherente interna de la capa de herrumbre, donde puede ocurrir un agotamiento del oxígeno [31-34]. Asimismo, por contacto con la superficie del acero la akaganeita puede transformarse gradualmente en magnetita, lo que explicaría las discrepancias que frecuentemente existen sobre la proporción relativa encontrada en la herrumbre de ambos constituyentes [35].

En atmósferas urbanas e industriales es común encontrar entre los productos de corrosión γ -FeOOH, α -FeOOH y Fe_3O_4 . En ocasiones se ha detectado también maghemita hidratada ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [36]. Los difractogramas de rayos X

correspondientes a magnetita y maghemita son muy similares, por lo que en ocasiones es difícil determinar si está presente una de esas fases o ambas.

La maghemita y la hematita también se han encontrado en ocasiones entre los productos de corrosión formados en distintos tipos de atmósfera [37, 38].

Aunque hay un acuerdo bastante general acerca de la presencia de lepidocrocita y goetita en la composición de la herrumbre, otros autores manifiestan la prevalencia del oxihidróxido férrico amorfo [39] o feroxihita [40].

1.1.2.2. Morfología

Para la mayoría de los productos de corrosión del hierro existen distintas vías para su formación (síntesis) [24] y por consiguiente de diferente tamaño del cristal y morfología cristalina, lo que sin duda ha originado frecuentes confusiones en los investigadores sobre esta temática a la hora de caracterizar fases en los productos de corrosión.

La morfología superficial de la herrumbre puede variar considerablemente de uno a otro tipo de atmósfera. Varios investigadores han tratado esta cuestión [37, 38, 40-47]. Las fases más frecuentemente encontradas entre los productos de corrosión del acero presentan estructuras típicas (Figura 2).

Así, la lepidocrocita se presenta como pequeños glóbulos cristalinos (cristales arenosos, Figura 2a) o finas laminas (estructuras floreadas, Figura 2b); la goetita adquiere estructuras globulares conocidas como bolas de algodón (goetita semicristalina, Figura 2c) e incluso estructuras aciculares (goetita cristalina, Figura 2d). La feroxihita muestra una morfología a modo de laminas deformadas, (Figura 2e) [47] y la akaganeita aparece como bolas de algodón, formaciones de tipo roseta o como cristales con forma cilíndrica (Figura 2f). Finalmente, la magnetita se presenta con formas planas oscuras a modo de discos circulares, siendo frecuentemente difíciles de encontrar [48].

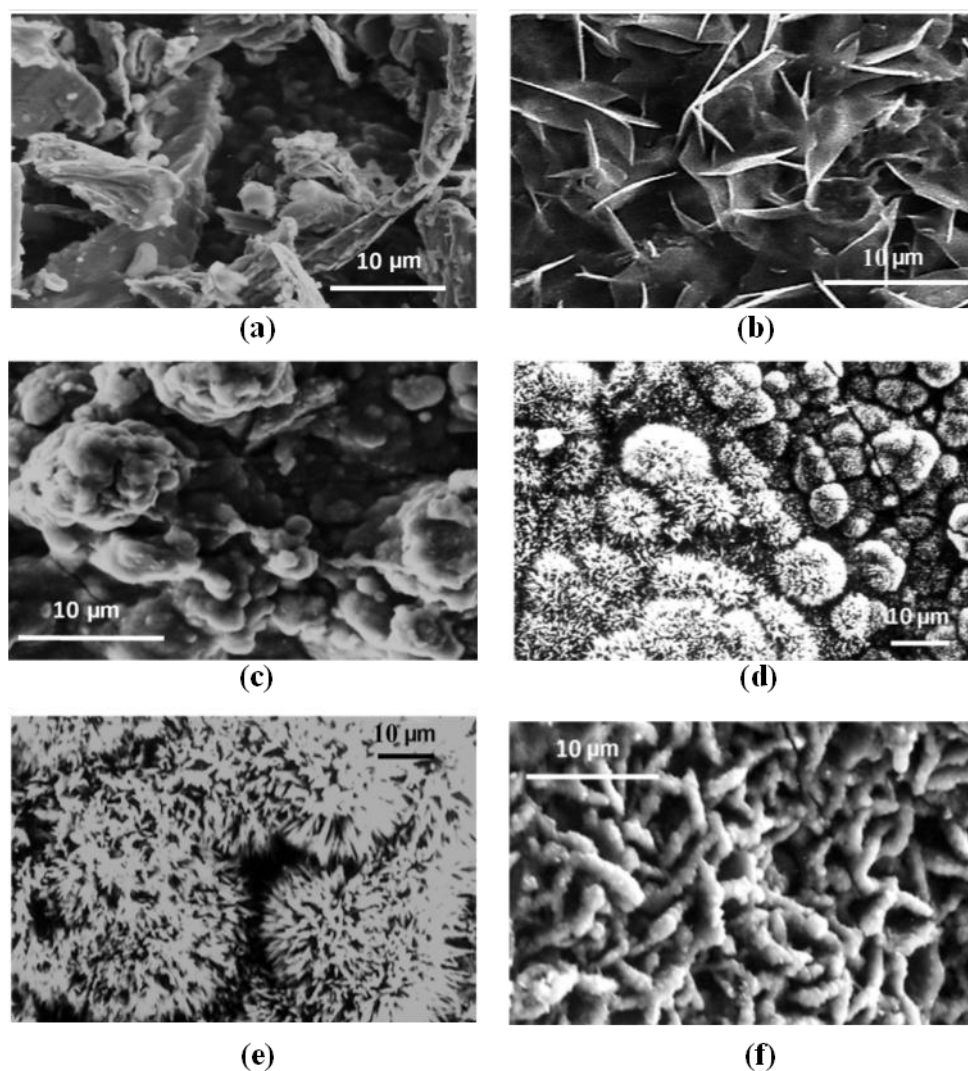


Figura 2. Morfologías típicas de distintos productos de corrosión del hierro [23].

1.1.3. Estructura de las capas de herrumbre [23].

Las capas de herrumbre suelen presentar considerable porosidad, astillamiento y agrietamiento. Las capas de óxidos agrietadas (estructuras abiertas) permiten un fácil acceso de las especies corrosivas al sustrato metálico, siendo esta la situación típica en atmósferas de alta agresividad. Por el contrario, las capas compactas de óxido (estructuras cerradas) favorecen la protección del sustrato metálico.

Conforme mayor es la corrosividad de la atmósfera, las estructuras de las capas de herrumbre son más abiertas y la herrumbre está más desprendida y menos adherente,

favoreciendo la aparición de desconchamientos, desprendimientos y la iniciación de nuevos ataques corrosivos en el sustrato metálico.

En la exposición atmosférica, los ciclos de humectación y secado influyen en la estructura de la herrumbre y en sus propiedades protectoras. La herrumbre formada sobre el acero libremente expuesto a la lluvia muestra una estructura densa (menos porosa) y laminada, comparada con la estructura menos protectora, más pulverulenta y granulada formada sobre las superficies protegidas de la lluvia [49], donde la difusión a la interfase acero/herrumbre está menos impedida.

Conforme progresa el tiempo de exposición decrece el número y tamaño de los defectos (poros, grietas, etc.) debido a procesos de compactación, aglomeración, etc. de la capa de herrumbre, reduciéndose por tanto la velocidad de corrosión.

1.1.3.1. Estratificación de las capas de herrumbre

Existe controversia acerca de la estratificación en diferentes subcapas [25] de la capa de herrumbre formada sobre el acero al carbono sin alear, como ocurre en el caso de los aceros patinables. Así, Suzuki y col. [50] comentan la formación sobre el acero al carbono sin alear de capas de herrumbre con dos regiones: una región interna más compacta, próxima a la interfase acero/herrumbre, compuesta de FeOOH amorfo y Fe₃O₄ cristalina, y otra región externa compuesta de α -FeOOH y γ -FeOOH cristalina. Okada y col.[51], sin embargo, informan de la inexistencia de una estructura dual de la herrumbre formada sobre el acero al carbono sin alear expuesto a la acción atmosférica.

En la actualidad, la mayoría de los investigadores respaldan, tanto para el acero al carbono sin alear como para el acero patinable, el concepto de estructura dual de la capa de herrumbre con unos u otros constituyentes predominantes, y en cualquier caso la existencia de una subcapa interna más densa y adherente que suministra protección y otra subcapa externa menos densa y más permeable.

1.1.3.2. Distribución de los productos de corrosión en la capa de herrumbre

Kamimura y col. [52] caracterizaron herrumbres formadas sobre acero suave expuesto durante 15 años en una atmósfera industrial, informando que estaban constituidas por las fases cristalinas γ -FeOOH y α -FeOOH y una fase amorfa; la proporción de la fase amorfa excedía el 50% de la herrumbre total.

Asami y Kikuchi [48] observaron que la capa de herrumbre formada durante 17 años en una atmósfera industrial-costera era ondulante, con unas zonas gruesas y otras delgadas; el espesor de la capa de herrumbre era desigual. Las zonas delgadas correspondían a regiones donde la capa era protectora, en tanto que las zonas gruesas correspondían a regiones de mayor ataque y menos protectoras. La principal diferencia entre las zonas gruesas y las delgadas residía en las concentraciones relativas de β -FeOOH y Fe_3O_4 , al ser la formación de ambas fases competitiva. En las regiones delgadas el principal constituyente era la fase estable α -FeOOH, lo que las hacía más protectoras, en tanto que la concentración de β -FeOOH era baja.

El principal constituyente de la herrumbre era α -FeOOH, que aparecía casi homogéneamente en todo el perfil de la capa de herrumbre, tanto en regiones gruesas como delgadas, y la fase amorfa de la herrumbre se localizaba en la interfase acero/herrumbre, independientemente del espesor de la capa de herrumbre.

La concentración de γ -FeOOH y su distribución era independiente también del espesor de la capa de herrumbre. Según Yamashita y col. [53], la fase γ -FeOOH se localiza sobre la fase α -FeOOH, aunque no tiene por qué estar necesariamente localizada en la zona superior de la capa de herrumbre.

Dillmann y col. [54], caracterizando capas de herrumbre muy longevas (de cientos de años de exposición atmosférica) encontraron que la fase de α -FeOOH presentaba una distribución bastante uniforme, ocupando prácticamente la totalidad del espesor de la capa de herrumbre y en contacto con el metal base. La fase γ -FeOOH, en cambio, estaba confinada en la zona externa de la capa de herrumbre y a lo largo de grietas.

De modo análogo a la fase γ -FeOOH, la fase β -FeOOH también se localizaba en la zona más externa de la capa de herrumbre, en ocasiones también a lo largo de grietas, aunque también podría detectarse en la zona interna.

Dillmann no identificó fases amorfas, lo que justificó por la longevidad que tenían las capas de herrumbre, de acuerdo con los estudios de Yamashita y col. [53]. Este investigador sugería a largos tiempos de exposición una transformación de la fase amorfa en agregados densamente empaquetados de nanopartículas de goetita.

1.2. ACEROS PATINABLES

1.2.1. Definición

La utilización del acero mantiene una posición predominante en la ingeniería de los materiales. Su gran versatilidad explica esa amplia utilización, existiendo generalmente un tipo de acero indicado para cada aplicación [55].

En la actualidad, cuando es necesario disponer de buenas propiedades mecánicas, se acude a aceros de alto comportamiento (High Performance Steels), que combinan buenas propiedades mecánicas con características específicas derivadas de su utilización. Los aceros de alto comportamiento han tenido un desarrollo creciente y generalmente son considerados como aceros de baja aleación. Entre estos aceros de alto comportamiento se incluyen los denominados aceros patinables, que se corresponden con aceros de baja aleación y alto límite elástico.

Los aceros patinables (también denominados autoprotectores), “Low Alloy Steels” o “Weathering Steels” en lengua inglesa, son aceros suaves con un contenido en carbono inferior al 0,2% en peso, a los que se han adicionado P, Cu, Cr y Ni principalmente como elementos aleantes en una cantidad global no superior al 3-5% en peso [56]. Constituyen una clase de aceros estructurales que desarrollan una capa adherente de herrumbre protectora, llamada pátina, durante su exposición atmosférica en ambientes de baja agresividad (rural, urbano e industrial ligero) [57].

Esta definición, sin embargo, no ha sido estática y ha evolucionado a medida que se han desarrollado nuevas composiciones de aceros patinables con objeto de aumentar las propiedades mecánicas y/o superar condiciones atmosféricas cada vez más agresivas desde el punto de vista de la corrosión, especialmente para ambientes marinos. La American Society for Testing Materials (ASTM) ha estandarizado diferentes

composiciones para aceros patinables, pasando inicialmente del 1,5% en peso de contenido total en elementos aleantes para el primer acero patinable normalizado A-242 [58], hasta el 5% para el último acero normalizado A-709-HPS 100W [59], estando ya en el límite de la composición de los aceros de aleación intermedia. En la Tabla 2 se exponen las composiciones químicas de tres aceros patinables de uso común [58-60].

Además de poseer mayor resistencia mecánica y resistencia a la corrosión que el acero suave, la pátina le confiere al acero patinable una apariencia atractiva (marrón – morado oscuro) y capacidad de autoprotección [61]. Las principales aplicaciones de los aceros patinables incluyen estructuras civiles como puentes y otras estructuras sometidas a carga, torres de transmisión de energía eléctrica, postes, esculturas ornamentales, fachadas, tejados, etc.

1.2.2. Desarrollo histórico

En un artículo de Albrecht y Hall [62] se encuentra una completa revisión sobre el desarrollo histórico de los aceros patinables.

El nacimiento de los aceros patinables hay que situarlo en el desarrollo de aceros con contenido en cobre (aceros al cobre) [63]. En 1910 Buck observó que chapas de acero con 0,07% en cobre, fabricadas por US Steel, expuestas en tres ambientes de distinta corrosividad (rural, industrial y marino) mostraban un aumento de la resistencia a la corrosión atmosférica de 1,5 a 2 veces superior a la del acero al carbono [64, 65]. De ahí que en 1911 US Steel empezara a comercializar los aceros al cobre.

Una vez conocidas las prestaciones del acero al cobre, investigaciones posteriores dieron origen a los aceros patinables y por ende a los aceros de baja aleación y alto límite elástico, conocidos bajo el acrónimo inglés HSLA (High Strength Low Alloy) [62]. US Steel desarrolló en la década comprendida entre 1920 y 1930 una nueva familia de aceros HSLA dirigida principalmente a la industria ferroviaria.

Tabla 2. Composiciones químicas de aceros patinables de uso común [58-60].

Acero patinable	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	V	Mo
ASTM A-242 (CORTEN A) [58]	≤0,15		≤1,00	≤0,15	<0,05	≥0,20				
Concentraciones típicas				≤0,15		0,25-0,40	0,50-0,80	0,50-0,65		
ASTM A-588 Gr.A (CORTEN B) [60]	≤0,19	0,30-0,65	0,80-1,25	≤0,04	<0,05	0,25-0,40	0,40-0,65	≤0,40	0,02-0,10	
Concentraciones típicas				≤0,04		0,30-0,40	0,60-1,00	0,02-0,30		
ASTM A-709 A-709M (HPS, 100W) [59]	≤0,08	0,15-0,35	0,95-1,50	≤0,015	≤0,006	0,90-1,20	0,40-0,65	0,65-0,90	0,04-0,08	0,40-0,65

Finalmente, en 1933, US Steel lanzó al mercado el primer acero patinable comercial bajo el nombre USS Cor-Ten steel, cuyas siglas Cor-Ten derivan de las dos propiedades que lo diferencian del acero al carbono (mayor resistencia a la corrosión atmosférica) y del acero al cobre (superiores propiedades mecánicas, (tensile strength)). Se pretendía aumentar hasta un 30% las propiedades mecánicas de los aceros al carbono convencionales, de tal forma que para unas mismas exigencias mecánicas se redujese el espesor necesario y por tanto el peso del acero a emplear [66]. En la Figura 3 se presenta la corrosión de estos tres aceros en la atmósfera industrial de Kearny y su evolución con el tiempo. Destaca la menor corrosión experimentada por el acero Cor-Ten [67].

Las primeras versiones de los aceros USS Cor-Ten se basaron en sistemas Fe-Cu-Cr-P y presentaban dos especificaciones, A y B, cuya diferencia principal residía en la cantidad de fósforo presente en la composición. Se puede decir que el USS Cor-Ten A es el acero patinable de mayor contenido en fósforo (0,07 – 0,15% en peso) y el USS Cor-Ten B es el de menor contenido en fósforo ($\leq 0,04\%$ en peso)[68].

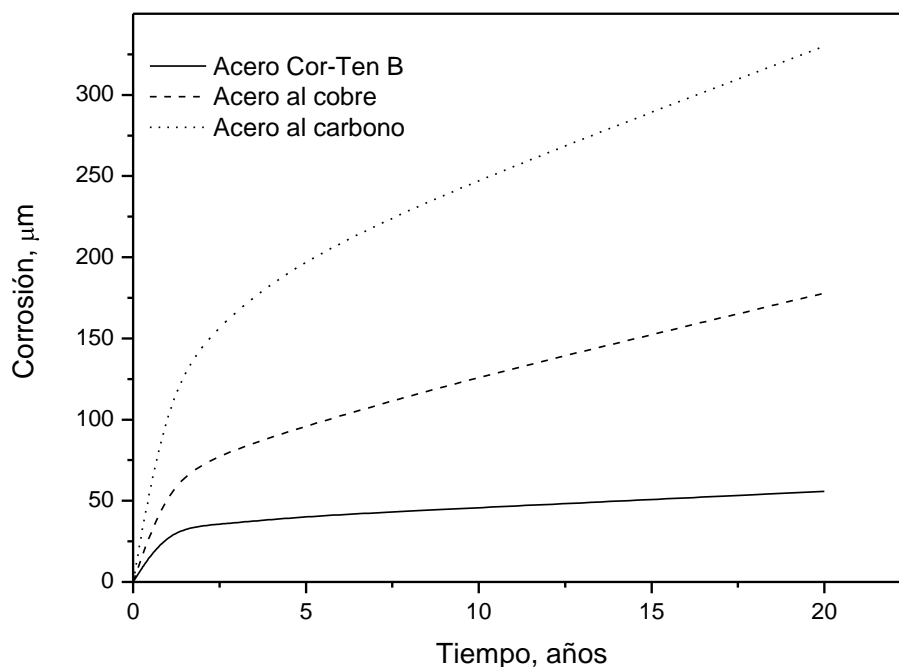


Figura 3. Corrosión atmosférica del acero Corten B y su evolución con el tiempo de exposición en la atmósfera industrial de Kearny[67]. Comparación con el acero al carbono y acero al cobre.

En 1941 fue normalizado el primer acero patinable bajo la norma ASTM A242, acero que es ligeramente comparable al acero USS Cor-Ten A. La principal característica es su elevada resistencia a la corrosión atmosférica, aproximadamente 4 veces superior respecto al acero al carbono, debido a la presencia de cobre, elevado contenido en fósforo y generalmente presencia de níquel (0,50 – 0,65%). Sin embargo, su uso como acero estructural se encuentra algo obsoleto, ya que durante el proceso de soldadura el fósforo es capaz de formar fosfuro de hierro (FeP_3), que disminuye la soldabilidad y proporciona fragilidad al acero [69].

En 1968 la norma ASTM A242 [58] presentaba dos especificaciones, una de ellas con alto contenido en fósforo ($< 0,15\%$) y otra de menor contenido en fósforo ($< 0,04\%$). Finalmente esta última fue remplazada por el acero patinable normalizado bajo la norma ASTM A588 [60], acero que es someramente comparable al acero USS Cor-Ten B. Se trata de un acero con menor resistencia frente a la corrosión atmosférica debido a su inferior contenido en P, sin embargo, debido también a ello muestra superior soldabilidad.

La composición actual de los aceros USS Cor-Ten ha sufrido ligeras modificaciones, especialmente la especificación B con la adición de Ni ($\leq 0,40\%$). Tanto el Cor-Ten A como el Cor-Ten B siguen siendo comercializados en la actualidad [70, 71].

Por último, en 1992, la U.S. Federal Highway Administration (FHWA), la American Iron and Steel Institute (AISI) y la U.S. Navy empezaron a desarrollar nuevos aceros patinables con prestaciones superiores destinados a la fabricación de puentes, conocidos como aceros de altas prestaciones o High Performance Steel (HPS). Básicamente, se plantearon tres objetivos para mejorar la calidad global y la fabricabilidad de los aceros usados en aquella época para la construcción de puentes en Estados Unidos [72]:

1. Mejorar la soldabilidad, por lo que disminuyeron el contenido en carbono, fósforo y azufre.
2. Mejorar las propiedades mecánicas como tenacidad a la fractura y límite elástico, por lo que aumentaron el límite máximo de manganeso.
3. Mantener la formación de herrumbre protectora que caracteriza a los aceros patinables.

Este avance se materializó en 1997 con la construcción en Nebraska (USA) del primer puente de altas prestaciones con acero HPS-70W [73].

1.2.3. Efecto de los elementos aleantes

A dos ambiciosos estudios iniciados en Estados Unidos, uno en 1941 por el Comité A-5 de ASTM [74] y otro en 1942 por US Steel [67], se debe el mayor conocimiento empírico adquirido sobre el papel que desempeñan los distintos elementos aleantes (Cu, Cr, Ni, P) en el comportamiento del acero patinable expuesto a la atmósfera.

En ambos estudios, llevados a cabo en distintos tipos de atmósfera, se observó que la herrumbre formada en las atmósferas marinas era menos protectora que la formada en las atmósferas rurales e industriales. Probablemente son estos dos estudios pioneros donde se dan los primeros pasos en el desarrollo empírico de los aceros patinables, a través del conocimiento del efecto de los distintos elementos aleantes.

1.2.3.1. Fósforo

El fósforo no es esencial para la formación de la capa protectora de herrumbre, sin embargo, es beneficiosa su presencia ya que la corrosión decrece notablemente. Añadido a un acero al cobre produce una importante mejora en su resistencia a la corrosión atmosférica.

El fósforo ejerce como elemento aleante un notable efecto sobre las propiedades mecánicas del acero, pudiendo actuar de forma beneficiosa o perjudicial en función del contenido del mismo en la aleación y del método de procesado. Es uno de los más potentes endurecedores de la ferrita por solución sólida, aumentando el límite elástico y la resistencia a la tracción en aproximadamente 62 MPa con tan sólo un 0,17 % de fósforo [75].

Sin embargo, muestra alta solubilidad y baja difusión en el acero a las temperaturas de los tratamientos térmicos, con lo que tiende a segregarse en los límites de grano de la austenita reduciendo severamente tanto la tenacidad a la fractura como la ductilidad, y por tanto, fragilizando al acero [76]. Un ejemplo habitual es la fragilización que

experimentan los aceros de baja aleación por revenido cuando son tratados térmicamente durante su procesado.

Se estima que una proporción superior al 0,1 % en fósforo puede promover una rotura frágil del acero cuando éste se encuentra sometido a esfuerzos vibratorios o al choque, ya sea por disolución sólida del fósforo en la ferrita, pues disminuye la ductilidad, como por la formación de Fe_3P . Éste, junto con la austenita y la cementita, forman un eutéctico ternario denominado esteadita, sumamente frágil, duro y con relativamente bajo punto de fusión (960 °C), apareciendo en los límites de grano y transmitiendo fragilidad al acero [77].

Desde el punto de vista de la corrosión atmosférica, el fósforo mejora notablemente la resistencia de los aceros patinables, disminuyendo la pérdida de masa o pérdida de espesor promedio a medida que aumenta el contenido en fósforo en la composición del acero. Sin embargo, como hemos visto anteriormente, su límite superior está controlado por el efecto adverso que genera sobre las propiedades mecánicas del acero, de ahí que el fósforo no exceda el 0,1 % en la composición de aceros estructurales destinados a la exposición atmosférica. Por citar un ejemplo numérico del estudio realizado por Larrabee y Coburn, la adición de 0,1% P a un acero con una proporción de 0,5 % Cu, generó una disminución aproximada de 2,8 $\mu\text{m/año}$ en la pérdida de espesor promedio del acero durante los 15,5 años que fue expuesto al ambiente industrial de Kearny, NJ [68].

Un avance importante en el conocimiento científico del papel del P en el comportamiento de los aceros patinables se debe a Balasubramanian y col. [78-80]. Estos investigadores realizaron un estudio en profundidad del efecto del fósforo en la composición del hierro antiguo, expuesto durante aproximadamente 950 y 1600 años respectivamente a las atmósferas de Dhar y Delhi en la India, y que sorprendentemente apenas se corroía. Aunque este acero antiguo posee una composición notablemente distinta a la de un acero patinable (microestructura heterogénea debido a la presencia de partículas de segundas fases, con una composición promedio de aproximadamente 0,25% P.), su caracterización pudo ayudar a entender la participación del fósforo dentro de la herrumbre generada en la corrosión atmosférica. Mediante DRX y FTIR identificaron la existencia de fosfato de hierro hidratado [$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$].

Balasubramaniam y col. propusieron el siguiente mecanismo: la presencia de partículas de segunda fase incrementa inicialmente la velocidad de corrosión del hierro, lo que teóricamente genera un aumento de la concentración de fósforo en la superficie metálica, catalizando la formación de una capa continua de δ -FeOOH, de naturaleza amorfa, fase difícilmente identificable mediante DRX. Posteriormente, y a medida que la exposición continua, sigue acumulándose fósforo, llegándose a la precipitación de fosfato insoluble. Este fosfato, de naturaleza cristalina, presenta muy baja porosidad y a él se atribuye el buen comportamiento frente a la corrosión atmosférica después de tantos siglos de exposición.

1.2.3.2. Cobre

Indiscutiblemente, el cobre es el elemento aleante más relevante en la composición de un acero patinable. Es asimismo el aleante más beneficioso en términos de coste/comportamiento.

Buck [64, 65] reveló que alear acero al carbono con cobre mejoraba la resistencia a la corrosión atmosférica. En 1915 afirmó que la presencia de tan sólo 0,04 % de cobre en un acero al carbono mejoraba sensiblemente su comportamiento anticorrosivo en la atmósfera.

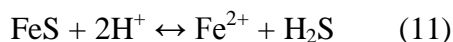
De acuerdo con Larrabee [81], Tabla 3, la presencia de cobre (Acero B) evita el efecto perjudicial del azufre en el acero (Acero A). Si el acero no tiene prácticamente S, el efecto del cobre pasa desapercibido (Aceros C y D).

Tabla 3. Efecto de la presencia de azufre y cobre en la corrosión del acero [81].

Acero	%S	%Cu	Corrosión
A	0,03	0,0004	Alta
B	0,03	0,2	Baja
C	0,001	0,0004	Baja
D	0,001	0,2	Baja

Larrabee y Coburn [67] atribuyeron tal mejora a una posible interacción del Cu con el S del acero evitando la formación de FeS [82]. Éste, a pH ácido, puede dar lugar a H₂S,

producto muy agresivo desde el punto de vista de la corrosión, a través de la siguiente reacción:



La acidificación podría producirse por la propia hidrólisis del catión en los poros de la herrumbre. Sin embargo, la presencia de cobre produciría la formación de sulfuros de cobre que son compuestos muy insolubles y requieren de un pH muy bajo para la generación de H_2S .

Esta teoría fue puesta en duda por Horton [12] debido a que el Mn, que también forma parte de la composición de cualquier acero, tiene mayor afinidad termodinámica por el azufre que el cobre. De hecho el Mn es adicionado durante la fabricación del acero para evitar la formación de FeS que posee un bajo punto de fusión, 981°C , y que podría llegar a fundir durante el procesado en caliente del acero. En su lugar se forma MnS, de mayor punto de fusión.

Diferentes investigadores han tratado de atribuir el efecto inhibidor del cobre a la modificación que éste genera en la estructura y propiedades de la herrumbre, asociando la disminución en la velocidad de corrosión a un aumento en la densidad de la herrumbre y por tanto, a un mayor efecto barrera. De acuerdo a Copson [83] el producto de corrosión del acero al carbono en una atmósfera industrial es sulfato básico de hierro $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, debido a la interacción del hierro con el SO_2 de la atmósfera. La adición de cobre genera un cambio en las características de la herrumbre favoreciendo la formación de complejos básicos e insolubles de cobre $[(\text{Cu}[(\text{OH})_2\text{Cu}]_x)\text{SO}_4]$. Estos actuarían taponando los poros de la herrumbre, con lo que aumentaría la resistencia a la corrosión. De acuerdo con Horton [12], la existencia de los sulfatos básicos de cobre no ha sido nunca confirmada entre los productos de corrosión atmosférica del acero patinable o aceros al cobre.

Carius sugirió en 1930 [84] que, como consecuencia del proceso de corrosión, el cobre del acero se podría acumular en la superficie, formándose un depósito de cobre metálico que disminuiría la corrosión. A este respecto Tomashov [85] había afirmado que el cobre, una vez concentrado en la superficie metálica del acero, era capaz de inducir pasividad anódica en el acero debido a su carácter catódico respecto al hierro. Para ello se apoyó en el hecho de que el efecto del cobre está presente desde las etapas iniciales

de corrosión, cuando aún no es visible la capa de productos de corrosión sobre la superficie del acero. Copson [83] a este respecto señaló que analíticamente nunca se había constatado la existencia de esa película de cobre.

Un avance importante en el conocimiento científico del papel del Cu en el comportamiento en la atmósfera del acero patinable se debe a Stratmann y col. [86]. Stratmann y col. llevaron a cabo en 1987 una importante investigación para dilucidar electroquímicamente el efecto del cobre en la aleación Fe-0,5Cu y su comparación con el hierro puro. Mostraron por primera vez que la influencia de la adición de cobre al acero residía en la etapa de secado de la capa de herrumbre (etapa 3 del mecanismo cíclico de humectación y secado expuesto en el apartado 1.1.1), mientras que en las etapas 1 y 2 el hierro puro y la aleación Fe-0,5Cu se comportaban del mismo modo.

Este hallazgo confirmaba asimismo la importancia de la existencia de ciclos de humectación/secado en el comportamiento de los aceros patinables. Estos investigadores demostraron experimentalmente que durante el período de humectación la pérdida del metal era aproximadamente la misma en ambos materiales metálicos, mientras que durante el período de secado la pérdida del metal en la aleación Fe-0,5Cu era mucho menor que la correspondiente al hierro puro. La diferencia entre ambas pérdidas era cada vez mayor conforme mayor era el número de ciclos de humectación/secado.

Para la aleación Fe-0,5Cu el espesor de la película de electrolito durante el periodo de secado llega a ser extremadamente delgado, aumentando el transporte de O_2 a la zona de reacción. Este hecho lo explicaban mediante dos modelos, basados en diferentes conjeturas:

Modelo 1. El cobre modifica la cinética de la reacción catódica. Si la adición de cobre retardara la cinética de la reducción del oxígeno hasta que la reacción global de corrosión estuviera bajo control catódico, el aumento de la velocidad de transporte del O_2 durante el periodo de secado no tendría influencia en la velocidad de corrosión. La incorporación de Cu a las fases de herrumbre cambiaría la conductividad electrónica y/o sus propiedades electrolíticas.

Modelo 2. El cobre modifica la cinética de la reacción anódica. La interfase metal/electrolito se enriquece en cobre y cambia la cinética de la disolución metálica. La

baja velocidad de la reacción anódica se justifica por la pasivación o formación de una densa película de corrosión que bloquearía fuertemente la superficie.

El propio Stratmann, 3 años más tarde, utilizando una Sonda Kelvin de Barrido observó que la aleación Fe-0,5Cu mostraba durante el secado potenciales de corrosión bastante negativos, lo que fue interpretado debido a una lenta cinética de la reducción de oxígeno (Modelo 1) sobre la película de óxido formada en esta aleación [21].

1.2.3.3. Cromo

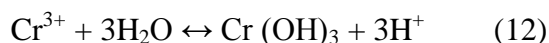
El efecto que ejerce el cromo en la corrosión atmosférica de los aceros patinables es probablemente el mejor comprendido de todos los elementos aleantes. De acuerdo a los trabajos iniciales de Copson [74], y Larrabee y Coburn [67] en 1961, la adición de cromo al acero al carbono produce una mejora significativa en la resistencia a la corrosión atmosférica, sin embargo, es necesaria la presencia de al menos 0,1 % Cu para que su efecto sea más notorio.

Kamimura y Stratmann, en un importante estudio electroquímico sobre el papel del Cr en la corrosión atmosférica de los aceros patinables, estudiaron la influencia del cromo en las etapas iniciales de la corrosión atmosférica del acero [87]. Utilizaron como material de ensayo Fe y tres aleaciones de Fe-Cr, siendo la concentración de Cr 1, 2 y 4,6%. La superficie de estas aleaciones fue sometida a 20 ciclos de humectación y secado, utilizando como electrolito Na_2SO_4 0,01M con objeto de simular ambientes atmosféricos neutros (ausencia de cloruros). Siguieron simultáneamente la evolución del potencial de corrosión, mediante Sonda Kelvin de Barrido, y la velocidad de corrosión, mediante la técnica de consumo de oxígeno, durante cada uno de los 20 ciclos de humectación y secado. Apreciaron que la adición de Cr afectaba enormemente a la velocidad de corrosión del Fe durante la etapa de secado, ya que el consumo de oxígeno disminuyó notablemente en esta etapa, permaneciendo prácticamente constante durante la etapa húmeda.

Estos investigadores concluyeron que la presencia de Cr inhibe la reducción de la herrumbre durante la etapa húmeda, disminuyendo la formación de estados Fe^{2+} dentro de la estructura de la lepidocrocita, disminuyendo así la velocidad de reducción del

oxígeno durante la etapa de secado al limitar la reacción de transferencia electrónica. Postularon finalmente que la principal influencia del cromo sobre el proceso de corrosión atmosférica es presumiblemente la inhibición de la reacción catódica.

Sin embargo, el efecto positivo del cromo parece no observarse en ocasiones en ambientes de elevada salinidad, depósito de cloruro superior a 5mg NaCl/m²d, más bien al contrario, actúa de forma perjudicial, acelerando la corrosión de los aceros patinables en ambientes costeros. La reacción de hidrólisis que origina el ion Cr³⁺ presenta una gran extensión, con lo que disminuye el pH en la superficie metálica acelerando el proceso corrosivo [88]



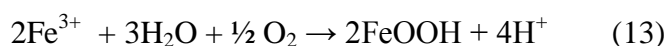
1.2.3.4. Níquel

El níquel fue incorporado en la composición de los aceros patinables para minimizar la fragilización en caliente durante el proceso de laminación, debido al enriquecimiento de cobre en la capa superficial del acero, y principalmente para mejorar la resistencia a la corrosión atmosférica en ambientes marinos [56]. Si bien su presencia aumenta la resistencia a la corrosión atmosférica en ambientes industriales y marinos, es necesaria una mayor proporción de níquel para obtener resultados semejantes respecto a los aceros al cobre. Así, después de 15,5 años de exposición en ambientes marinos e industriales, adiciones de 1% Ni producían similares aumentos en la resistencia a la corrosión atmosférica de acero al carbono que la adición de 0,5 % Cu. Al igual que ocurría con el cromo, el efecto beneficioso del níquel se ve potenciado en gran medida por la presencia de pequeñas proporciones de cobre, 0,1 % [68]. De ahí que 1 % Ni junto con pequeños porcentajes de cobre generen aumentos notables en la resistencia a la corrosión atmosférica de los aceros patinables expuestos en ambientes marinos e industriales [67].

Kimura y col. [89] observaron una reducción importante de la corrosión del acero en la atmósfera marina conforme aumentaba su contenido en níquel. Realizaron asimismo un seguimiento in situ de la evolución de la herrumbre mediante radiación sincrotrón, simulando una exposición atmosférica aplicando ciclos de humectación y secado con

agua de mar diluída. Encontraron que el Ni^{2+} ocupaba huecos octaédricos dentro de la estructura de la magnetita (Fe_3O_4) sustituyendo parcialmente a iones Fe^{2+} y estabilizando la fase Fe_2NiO_4 en la herrumbre. Inicialmente se forman nuevas unidades de $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}_6$ que alteran la morfología de la herrumbre, precipitando Fe_2NiO_4 , lo que proporciona mayores lugares para la nucleación de la nanoestructura de $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, formando una herrumbre densamente empaquetada de granos finos.

Además, también se ven modificadas las propiedades de intercambio iónico de la herrumbre. Así, cuando la herrumbre se humedece en condiciones de elevada salinidad y progresa la corrosión, el pH de la misma disminuye debido a la hidrólisis de los cationes metálicos [90]



Los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) existentes en la herrumbre (FeOOH) cambian a $-\text{OH}^{2+}$, cargándose positivamente, facilitando la aproximación de los iones Cl^- a la interfase metal/herrumbre. Sin embargo, en el caso del acero con elevado contenido en Ni, se forma Fe_2NiO_4 en la capa interna, incrementando la carga negativa en la superficie de la herrumbre con respecto a una formada únicamente por FeOOH . La incorporación de iones divalentes (Ni^{2+}) dentro de la capa interna de la herrumbre produce un descenso en el punto isoeléctrico de la misma [91, 92] favoreciendo el cambio hacia una selectividad catiónica de la herrumbre interna, donde ésta acumula Na^+ en lugar de Cl^- . En otras palabras, los iones cloruro son expulsados de la interfase metal/herrumbre, protegiendo durante un mayor período de tiempo en ambientes salinos.

Chen y col. [93], dos años más tarde, obtuvieron conclusiones semejantes con dos aceros aleados con 1% y 4% Ni en ambientes marinos simulados. Apreciaron mediante SEM que la herrumbre formada sobre los aceros aleados con Ni presentaba dos capas. La capa externa era porosa mientras que la capa interna mostraba elevada compacidad, cuya densidad aumentaba con la proporción de Ni en el acero.

1.2.4. Requisitos para la formación de capas protectoras de herrumbre

En orden al desarrollo de pátinas con óptimas propiedades protectoras hace falta que las condiciones ambientales actúen de manera adecuada sobre el metal. Parece importante, al respecto, que la lluvia lave bien la superficie del acero, que exista un fácil drenaje de la humedad acumulada y que se dé una rápida acción de secado. Experimentos de Schmitt y Gallagher [94], ya en 1969, indicaron que la formación de buenas pátinas dependía tanto de la acción de lavado de la lluvia como de secado del sol. Las superficies protegidas del sol y de la lluvia (bajo abrigo) tendían a formar óxido suelto y poco compacto, mientras que las superficies libremente expuestas al sol y lluvia producían capas compactas y fuertemente adheridas. En las superficies orientadas al norte la capa protectora se desarrollaba algo más lentamente por recibir menos luz solar.

Matsushima y col. [95] han estudiado el papel de un gran número de variables en el comportamiento de los aceros patinables en aplicaciones arquitecturales, habiendo verificado la decisiva influencia que tiene en la formación de la pátina protectora el que la superficie metálica se halle o no a cubierto de la lluvia, o de que existan o no desagües en los puntos donde tiende a acumularse la humedad. Estos efectos son más intensos en las atmósferas de mayor contaminación, de modo que en algún caso extremo la patina protectora no llega a formarse.

Se ha realizado abundante investigación sobre los requisitos que deben existir para la formación de capas protectoras de herrumbre. Está bien asentada y totalmente aceptada la necesidad de que existan ciclos de humectación/secado para dar lugar a capas de herrumbres densas y adherentes, así como cortos tiempos de humectación de la superficie metálica. Asimismo, las estructuras deben estar libres de intersticios, resquicios, cavidades y otros lugares donde el agua pueda llegar a acumularse, donde la corrosión progresaría sin la formación de la pátina protectora.

No es justificable el uso de aceros patinables en atmósferas interiores debido a la falta de ciclos alternos de humectación y secado, necesarios para la consolidación física de la herrumbre, ni en atmósferas marinas o en zonas de acumulación de agua donde la pátina protectora no llega a formarse.

Por tanto, la aptitud de los aceros del tipo “patinable” para desarrollar plenamente su acción anticorrosiva queda supeditada a las condiciones climáticas y de exposición de la superficie metálica. Tendrá que tenerse en cuenta la posibilidad de que sobre ciertas zonas nunca se forme una verdadera película de óxido protector, o de que su tiempo de estabilización sea excesivamente alto [57].

El desarrollo gradual de la capa de herrumbre protectora tiene lugar durante un cierto tiempo (varios años), tiempo de estabilización, alcanzándose un estado estacionario en cuanto a la velocidad de corrosión del acero base. El tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario dependerá obviamente de las condiciones ambientales de la atmósfera donde el acero está expuesto.

En un trabajo reciente de revisión realizado por Morcillo y col. [96] se vió que el tiempo de estabilización de la capa de herrumbre disminuía conforme aumentaba la corrosividad de la atmósfera, pasando de 6-8 años en atmósferas menos agresivas a 4-6 años en atmósferas más agresivas. Asimismo, la velocidad de corrosión en estado estacionario aumentaba conforme lo hacía el grado de corrosividad de la atmósfera.

Una cuestión de la mayor trascendencia práctica es conocer cuándo se puede utilizar el acero patinable sin pintar. Téngase en cuenta que, por ejemplo, el coste de pintado de un puente fabricado con acero al carbono representa por lo general el 12% del coste inicial de construcción, teniéndose que realizar repintados de mantenimiento cada 6-15 años, dependiendo de la agresividad de la atmósfera. El acero patinable (sin pintar) resulta más económico que el acero al carbono pintado al cabo de 15 años de servicio en ambientes de moderada agresividad [97]. La utilización de estos aceros ha aumentado notablemente el número de puentes de acero patinable construidos en todo el mundo, triplicándose aproximadamente en los últimos diez años, y representando actualmente más del 15% del mercado [98]. Así, los aceros patinables constituyen un atractivo material que reduce el coste del ciclo de vida de las estructuras de acero que permanecen en servicio durante largos períodos de tiempo [99].

El problema reside en definir las condiciones ambientales que determinan la aplicabilidad del acero patinable sin pintar, o bien la máxima velocidad de corrosión atmosférica del acero patinable en estado estacionario permisible para la seguridad del material, donde no se requieren operaciones de mantenimiento [100].

En 1960, Larrabee y Coburn [67], tras realizar ensayos de exposición atmosférica durante 15 años, sugirieron que $5\mu\text{m/año}$ era una velocidad de corrosión aceptable para el uso del acero patinable sin pintar. En Japón se puede usar acero patinable convencional para la construcción de puentes si la pérdida de espesor por corrosión es $\leq 6\mu\text{m/año}$ durante 50 años de exposición [101], si bien el criterio se ha vuelto últimamente más restrictivo, aconsejándose actualmente su uso en ambientes donde la pérdida de espesor por corrosión sea $5\mu\text{m/año}$ durante 100 años de exposición [102]. En USA, y de acuerdo a Cook [103], la velocidad de corrosión aceptable para un acero patinable en lugares de corrosión media es de hasta $120\mu\text{m}$ durante 20 años de exposición, es decir, $6\mu\text{m/año}$.

Así pues, parece ser un criterio bastante aceptado una velocidad de corrosión en estado estacionario $\leq 6\mu\text{m/año}$. En el artículo anteriormente citado [96] se señala que en las atmósferas de categoría de corrosividad $\geq C3$ (media), según ISO 9223 [104], no podría utilizarse el acero convencional ASTM A-242 sin pintar, es decir las atmósferas industriales de cierta agresividad y todas las atmósferas marinas. Por ello, la aplicación de los aceros patinables convencionales en ambientes industriales de elevada agresividad o en ambientes marinos es bastante limitada, ya que la calidad de protección de la herrumbre formada es muy baja.

1.2.5. Mecanismos de formación de las capas protectoras de herrumbre

Frecuentemente en la bibliografía se expone que el carácter protector de la herrumbre está asociado a la estratificación de la misma en dos subcapas sobre la superficie de acero: una capa interna, compacta y adherente, sobre la que reside en mayor proporción el comportamiento anticorrosivo del acero, y una capa externa porosa y no adherente.

Probablemente fuera también Horton, en su tesis doctoral (1957-1964), el primer investigador que apreció en detalle, mediante microscopía óptica, la estratificación de la herrumbre formada sobre un acero patinable expuesto durante 17 años a la atmósfera urbana de Rankin [11].

Sin embargo, cinco años más tarde, fue Okada y col. en 1969 los que hicieron, a diferencia de Horton, una gran difusión de sus resultados [51, 105-107] en adecuados canales científicos, trabajos que recibieron numerosas citas por parte de todos los investigadores que trabajaban en esta temática. Okada y col. informaban sobre la naturaleza dual de las capas de herrumbre formadas sobre el acero patinable en la atmósfera después de 5 años de exposición (Figura 4a).

Sin lugar a dudas, el gran acierto de Okada y col. fue utilizar por primera vez luz polarizada en la observación de herrumbres al microscopio óptico. Así, observaron que la capa de herrumbre interna era isótropa (no activa frente a la luz polarizada) y por tanto, no coloreada, mientras que la capa externa era anisótropa (activa frente a la luz polarizada) y por tanto coloreada.

Okada apreció, sin embargo, que la herrumbre formada sobre acero al carbono no estaba estratificada, sino que consistía en una única capa ópticamente activa frente a la luz polarizada, mezclada parcialmente con la fase inactiva de la herrumbre (Figura 4b).

Contrariamente a la opinión de algunos investigadores que han trabajado en esta temática, I. Díaz en su reciente trabajo de tesis doctoral [108] demostró experimentalmente que la naturaleza dual de la capa de herrumbre no es una característica específica de los aceros patinables, ya que aceros de menor resistencia a la corrosión atmosférica (aceros al carbono o aceros al cobre) también generan herrumbres estratificadas. Esta estratificación es una condición necesaria pero no suficiente para explicar la capacidad más protectora de la herrumbre formada sobre los aceros patinables.

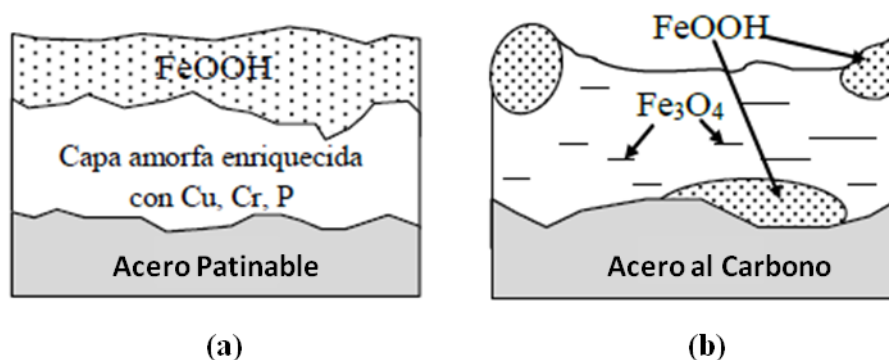


Figura 4. Naturaleza dual de la capa de herrumbre según Okada [51, 105-107].

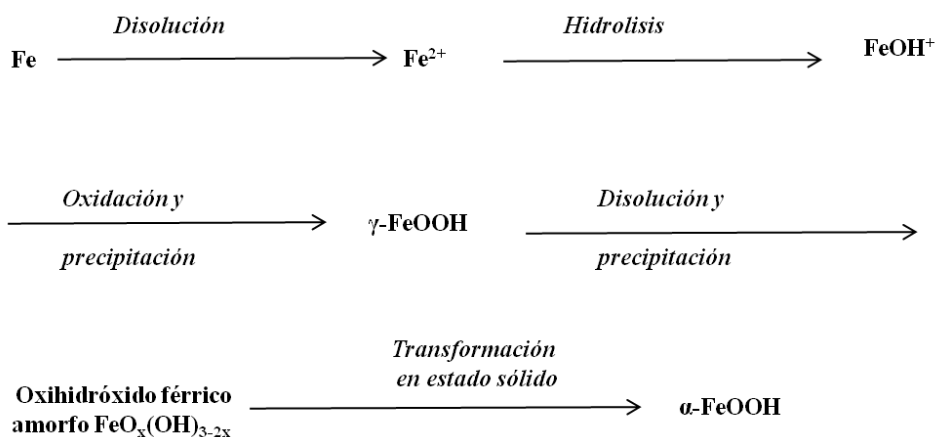
La composición de la capa interna de la herrumbre (enriquecida en goetita) y la capa externa (enriquecida en lepidocrocita) no depende del contenido aleante del acero, ni tan siquiera del ambiente de exposición. Únicamente se requiere un mínimo de agresividad en la atmósfera de exposición para generar un volumen necesario de productos de corrosión que permita la localización preferente de goetita y lepidocrocita en los diferentes estratos.

A continuación vamos a exponer de un modo resumido los principales avances habidos en el conocimiento científico de las capas protectoras de herrumbre que se forman sobre los aceros patinables.

Okada y col. [51] y Kihira y col. [109] encontraron que la subcapa interna de la capa de herrumbre, responsable de la protección frente a la corrosión atmosférica, consistía en un óxido de hierro, tipo espinela, amorfo a los rayos X y que contenía algunos elementos beneficiosos desde el punto de vista de la protección tales como Cr, Cu y P.

Misawa [110] comentaba a principios de los años 70 que había un consenso entre los diferentes investigadores sobre los principales productos de corrosión que se formaban sobre el acero al carbono y aceros patinables: α -FeOOH (goetita), γ -FeOOH (lepidocrocita), Fe_3O_4 (magnetita) y materia amorfa a los rayos X (δ -FeOOH), aunque su mecanismo de formación no estaba completamente dilucidado, en particular la composición de la materia amorfa.

Misawa y col. [110] caracterizaron por XRD y IRS esta materia amorfa como oxihidróxido férrico amorfo $[\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}]$, formulando el siguiente mecanismo de transformación de la herrumbre:



La capa de herrumbre formada sobre el acero suave no aleado estaba formada por una mezcla de δ -FeOOH amorfa, granos gruesos de Fe_3O_4 , γ -FeOOH y α -FeOOH y grietas que suministran senderos para la llegada del agua y oxígeno a la superficie metálica (Figura 5b).

En el caso de la herrumbre formada sobre el acero patinable, la fase amorfa δ -FeOOH se forma cerca de la superficie metálica, está enriquecida con Cu, P y Cr y no presenta grietas como en el caso anterior (Figura 5a), conformando una herrumbre cohesiva y compacta que constituye una barrera durante el proceso de corrosión atmosférica.

Un gran avance en el conocimiento de estas capas de herrumbre se debe a Yamashita y col. [53] que con muestras de acero al carbono y acero patinable que habían estado expuestas durante 26 años en una atmósfera industrial, tiempo suficiente para formar una capa estable y protectora de herrumbre, observaron que mientras en la capa externa de la herrumbre formada sobre el acero patinable, el diámetro medio de las partículas o granos de herrumbre era de $0,5\ \mu\text{m}$ y estaban agregados de un modo holgado, en la capa interna eran más pequeñas (tamaño nano) y estaban densamente empaquetadas. En el acero al carbono se observaba además la existencia de poros y microgrietas.

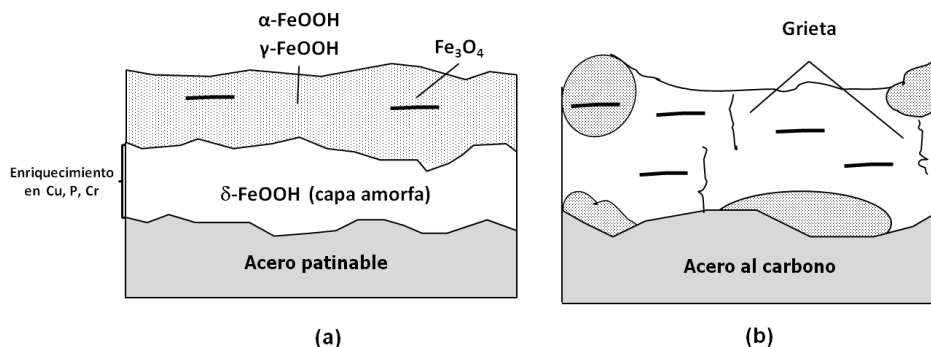


Figura 5. Representación esquemática de las capas de herrumbre formadas sobre el acero al carbono y acero patinable después de su exposición atmosférica durante largo tiempo.

Otro punto importante es que únicamente observaron un enriquecimiento en Cr en la capa interna de la herrumbre, y no también de Cu y P como apuntaban Okada [105] y Misawa [110], aunque comentan que fuera posible que el Cu y el P jugaran también

papeles importantes en la formación de una capa uniforme protectora de herrumbre, especialmente en las primeras etapas del proceso de corrosión atmosférica.

Yamashita y col. [53] concluyeron que la composición de las capas de herrumbre formadas sobre los aceros patinables cambian desde la formación inicial de γ -FeOOH (lepidocrocita) a goetita nanofásica enriquecida con Cr-(α -FeOOH) (décadas), vía una etapa intermedia (varios años) en que se forma una sustancia amorfa [$\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$] (Figura 6).

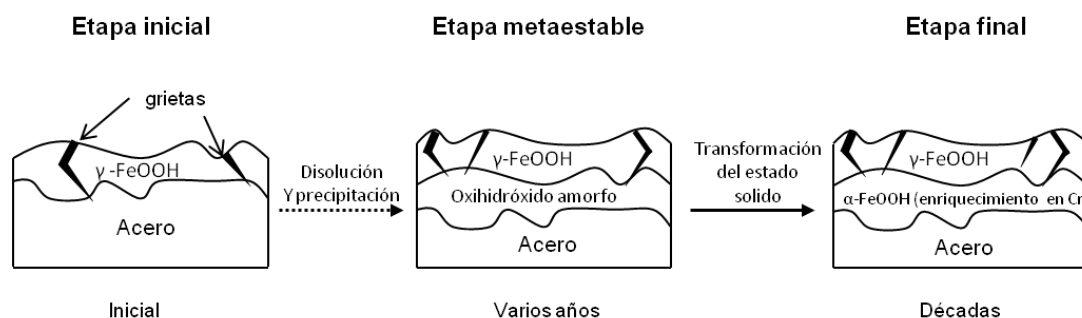


Figura 6. Evolución de la formación de herrumbre protectora y estable sobre aceros patinables.

Posteriormente Cook y Yamashita [111], usando una amplia batería de técnicas instrumentales, observaron que la capa interna de la herrumbre presentaba una distribución en goetita fina substituida por cromo (Cr-FG) [α -($\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$)OOH] con un tamaño de partícula de 5-30 nm, tamaño medio de 12nm, y aproximadamente un 60% de goetita ultra fina (Cr- UFG) con un tamaño de partícula inferior a 15nm, formándose aquella goetita por maduración de esta última.

Cabe preguntarse ¿Por qué la presencia de Cr en los aceros patinables causa la agregación de finas partículas de goetita?. Para contestar a esta pregunta Yamashita y col. [112, 113], utilizando la técnica de determinación de estructura fina por absorción de rayos X (XAFS), observaron que el ion cromo (Cr^{3+}) no estaba posicionado en los puntos de la red del hierro como elemento sustitucional y sí en las dobles cadenas de sitios vacantes, probablemente formando con el O^{2-} el anión complejo CrO_x^{3-2x} . Este anión complejo al expandirse y romper las dobles cadenas podía dar lugar a la formación de cristales ultrafinos como consecuencia del colapso de las nanoestructuras. De un modo prácticamente simultáneo con Yamashita y col. [112, 113], Kimura y col. [114] analizaron cuantitativamente la nanoestructura atómica de las herrumbres

formadas sobre el acero patinable, mediante XAFS, XRD y TEM. Concluyeron que la adición de Cr podía dar lugar a unidades estructurales $\text{Cr}(\text{O}, \text{OH})_6$, diferentes a las del hierro $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$, influyendo en la evolución de estas últimas produciendo una distorsión de su red. Ello explicaría el mecanismo de refinamiento de la goetita en la herrumbre por la adición de Cr.

1.3. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE LOS ACEROS PATINABLES

La corrosión atmosférica no es una característica exclusiva del metal, como, por ejemplo, la conductividad o densidad, sino que depende del tipo de atmósfera en la que se encuentre inmerso. En realidad, es una característica conjunta del sistema metal más atmósfera. Esta singularidad complica extraordinariamente los estudios de corrosión atmosférica.

Los ensayos de corrosión atmosférica se clasifican dentro de dos grandes grupos. Los que estudian a escala de laboratorio el fundamento de los procesos de corrosión y protección (ensayos de laboratorio y acelerados) y los que se llevan a cabo en la propia atmósfera (ensayos de campo y de servicio) [57].

Mientras los ensayos de laboratorio están encaminados, principalmente, hacia el desarrollo de una teoría o estudio de un mecanismo, los ensayos acelerados se emplean fundamentalmente como control rápido de la calidad de un material determinado. Los ensayos de campo se refieren a aquellas pruebas en las que las muestras se someten a unas condiciones de exposición lo más similares posibles a las que se dan en la práctica, en tanto que los ensayos de servicio, por su parte, suponen la incorporación de las probetas de ensayo a las propias estructuras metálicas, proporcionando con ello una aproximación bastante exacta a la exposición real.

Cuando no se requiere una excesiva rapidez en la obtención de los datos, o bien lo que se pretende es descifrar los verdaderos mecanismos de la corrosión atmosférica, lo ideal es recurrir a los ensayos de corrosión en ambientes naturales (ensayos atmosféricos) pues, a pesar de su larga duración (generalmente varios años) y alto coste, son los de fiabilidad más elevada. Los ensayos de corrosión natural suministran un valioso servicio

si, por figurar el material o sistema de protección entre los ensayados en exposiciones atmosféricas se dispone, a la hora de plantearse su utilización, del correspondiente dato acerca de su comportamiento anticorrosivo. Esta idea es la que ha llevado a la instalación de vastas redes de estaciones de ensayo en diversos países, diseminadas por toda su geografía, para el acopio de datos de corrosión en las más variadas atmósferas.

1.3.1. Ensayos atmosféricos

Los procesos de corrosión atmosférica dependen de factores meteorológicos y de contaminación del aire en la zona de exposición. Así, la corrosividad de una atmósfera es básicamente función de los siguientes factores: temperatura, humedad relativa (HR) y composición química del aire (contaminación). Por tanto, un condicionamiento básico en los estudios de corrosión en los que se valora la agresividad de las atmósferas es la adecuada medida de los factores climáticos y de la concentración y velocidad de depósito de los contaminantes atmosféricos.

Los primeros avances habidos en el desarrollo de los aceros patinables se realizaron a partir de amplios ensayos de exposición atmosférica [67, 74] involucrando un elevado número de aceros en atmósferas diversas: rural, urbana, industrial y marina.

1.3.2. Ensayos de laboratorio de corrosión acelerada

A finales de los años 60, el interés de la industria siderúrgica en desarrollar nuevos aceros patinables estimuló realizar ensayos acelerados de laboratorio para investigar el efecto de la composición de la aleación en su comportamiento [115].

Ha quedado anteriormente bien establecida la necesidad de la existencia de ciclos de humectación/secado, para la formación de capas protectoras de herrumbre sobre los aceros patinables. Por ello, cualquier ensayo acelerado que se lleve a cabo debe considerar esta característica [116].

Así, con el tiempo se han ido desarrollando diferentes ensayos acelerados para la evaluación de los aceros patinables [117-121]. El inconveniente que presentan los ensayos de corrosión acelerada es que en ocasiones los resultados que se obtienen no

coinciden con los obtenidos en ensayos reales de exposición atmosférica [122], asunto que se complica por el hecho de que ningún ensayo acelerado puede reflejar los diferentes tipos de exposición atmosférica. Por ejemplo, el comportamiento del acero en las atmósferas marinas puede no ser el mismo que el que tiene en la atmósfera industrial [123]. Otro inconveniente adicional es la sofisticación que presentan algunos de estos ensayos aparecidos en la literatura, dificultades en la interpretación de los resultados, o bien la ausencia de firmas comerciales que suministren el equipamiento. Ello ha impedido frecuentemente su utilización por parte de la industria de fabricación de aceros.

La presencia del contaminante atmosférico dióxido de azufre (SO_2) en atmósferas urbanas e industriales llevó a algunos investigadores a considerarlo en sus estudios sobre el comportamiento de aceros patinables en este tipo de atmósferas. Así, Haynie y Upham [124] lo introdujeron en sus sofisticadas cámaras de exposición ambiental controlada por ciclos programados de rocío/luz. Comprobaron que el SO_2 tenía un efecto importante en acelerar la velocidad de corrosión del acero patinable y la predicción de corrosión correlacionaba razonablemente bien con la exposición atmosférica real.

El sencillo ensayo cíclico normalizado “Kesternich” se ha utilizado comúnmente en atmósferas contaminadas con SO_2 de recubrimientos orgánicos [125] y metálicos [126] sobre metales féreos. Sin embargo, no se han encontrado en la bibliografía estudios que lo utilicen para la evaluación de aceros patinables. En un estudio reciente realizado por nuestro grupo de investigación sobre el particular, que acaba de aparecer en la bibliografía [127], se observó una buena correlación con los resultados obtenidos en ensayos atmosféricos.

La simulación en el laboratorio de las atmósferas marinas se ha llevado a cabo desde antiguo con la exposición continua clásica a la niebla salina [128]; Sin embargo, el clásico ensayo de niebla salina tiene una mala reputación a causa del reconocimiento unánime de su pobre reproducibilidad y correlación con la exposición atmosférica [129]. La aplicación de la pulverización salina intermitente, en cambio, se aproxima mucho más a las condiciones marinas y costeras [130]. El ensayo cíclico de niebla salina, así como la utilización de soluciones salinas alternativas, tales como la solución “Prohesion” han dado lugar a mejores correlaciones [131, 132]. Análogamente al

“ensayo Kesternich” no se han encontrado en la bibliografía estudios que utilicen el “ensayo Prohesion” para la evaluación de aceros patinables. En el estudio reciente realizado por nuestro grupo de investigación sobre el particular, que acaba de aparecer en la bibliografía [127], se ha observado una buena correlación de este ensayo acelerado con los ensayos atmosféricos.

En 1966 el Centro Belga de la Corrosión (CEBELCOR) desarrolló un método electroquímico [133, 134], conocido en la literatura como “ensayo Cebelcor” , que utiliza el ensayo clásico de inmersión en una solución salina, emersión y secado, siguiendo un ciclo preestablecido: 12 minutos de inmersión y 42 minutos de secado [118].

La ventaja de este ensayo cíclico reside en la simulación de distintas atmósferas cambiando únicamente la solución salina, tratando de simular el agua de lluvia en diferentes tipos de atmósfera: agua destilada para simular el agua de lluvia en una atmósfera rural, bisulfito sódico a dos concentraciones para simular atmósferas urbanas e industriales, y cloruro de sodio a dos concentraciones para simular atmósferas marinas de diferente agresividad, una de ellas suave y otra severa. Las concentraciones de las diferentes soluciones empleadas se indican en la Tabla 4. Además, el ensayo permite realizar fácilmente un seguimiento del potencial de corrosión con el tiempo.

Tabla 4. Atmósferas simuladas en el ensayo Cebelcor y soluciones empleadas.

Atmósfera	Solución	Concentración
Rural	H ₂ O destilada	-
Urbana	NaHSO ₃	5 x 10 ⁻⁵ M
Industrial	NaHSO ₃	10 ⁻⁴ M
Marina suave	NaCl	60 ppm
Marina severa	NaCl	6000 ppm

Para el caso de los aceros patinables este ensayo sí ha sido utilizado en diversas investigaciones [135-138].

1.4. EL ACERO PATINABLE COMO ELEMENTO ESTRUCTURAL

1.4.1. Propiedades mecánicas

El conocimiento de las propiedades mecánicas de un material, en nuestro caso de los aceros patinables, exige de un cuidadoso análisis considerando sus implicaciones futuras. Las propiedades físicas y mecánicas de los aceros patinables varían con la composición y con los diversos tratamientos térmicos, químicos o mecánicos aplicados, con los que pueden conseguirse aceros con combinaciones de características adecuadas para las aplicaciones solicitadas.

Es sabido que el comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la sollicitación aplicada y la resistencia del material o bien su deformación. Las propiedades mecánicas de los materiales se determinan realizando ensayos de laboratorio que reproducen hasta donde sea posible las condiciones de servicio. Entre los factores que deben considerarse están la naturaleza de la carga aplicada, su duración, así como las condiciones del medio [139].

Algunas de las propiedades mecánicas más importantes en el diseño estructural y que los aceros patinables deben poseer son: *resistencia*, *dureza* y *ductilidad* (*rigidez*).

La *resistencia* es la propiedad de algunos materiales para soportar tensión antes de fracturarse, y su límite elástico asociado a ella permite analizar a los materiales como deformables, prediciendo estas deformaciones y permitiendo encontrar los materiales y dimensiones óptimos. Con esta propiedad se puede verificar la habilidad de los elementos para soportar las cargas a las que están sometidos y se pueden diseñar estructuras seguras y baratas. Es decir, a partir de esta propiedad es posible el cálculo estructural de los elementos sometidos a cargas resolviendo problemas de dimensionamiento (cuando se busca seleccionar el material, las formas y dimensiones más adecuadas de una pieza, de manera que ésta pueda trabajar con seguridad, en buen estado y con costos adecuados), o bien de verificación cuando una pieza tiene el

material, las formas y dimensiones prefijadas y es necesario conocer si éstas son las adecuadas para resistir el estado de solicitaciones actuantes [140].

La *dureza* es otra propiedad mecánica muy importante, la cual es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada. A lo largo de los años la medida de esta propiedad en los materiales ha ido desarrollándose bajo diferentes condiciones controladas de carga y velocidad de aplicación de la carga, llegándose a establecer que cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella resultante del penetrador, y por ende menor su dureza [139].

La *ductilidad* es otra propiedad mecánica que mide el grado de deformación plástica que puede ser soportada por el material hasta la fractura. Materiales que experimentan poca o ninguna deformación plástica se denominan “frágiles”. El conocimiento de esta propiedad indica el grado en que una estructura podrá deformarse antes de producirse la rotura y especifica el grado de deformación que puede permitirse durante las operaciones de conformado [139]. En este sentido, la *rigidez* es la capacidad de un material para soportar esfuerzos sin adquirir grandes deformaciones y/o desplazamientos. Es decir, es la propiedad que tienen algunos materiales de necesitar mucha tensión para deformarse elásticamente.

1.4.2. Soldadura

La soldadura se ha constituido en unos de los procesos de fabricación más importantes para la unión de elementos estructurales y ha tenido una gran importancia en el desarrollo de estructuras complejas, como puentes, edificios, barcos, etc., siendo por ello una técnica fundamental en la fabricación de maquinaria o de cualquier producto o estructura realizada con metales. Sin embargo, este proceso produce transformaciones estructurales importantes en el metal base debido a que el proceso de soldadura produce ciclos de calentamiento – enfriamiento que ocasionan cambios en la composición y/o transformaciones de fase durante la solidificación y enfriamiento, que deben ser bien comprendidas para poder diseñar y producir uniones soldadas fiables estructuralmente.

Una de las técnicas de soldadura que ha tenido mayor relevancia dentro del ámbito estructural ha sido la soldadura por arco eléctrico, *Shield Metal Arc Welding (SMAW)*, la cual fue propuesta a principios del siglo XIX por el científico inglés Humphrey Davy. Su uso masivo comenzó alrededor de los años 50 utilizándose mayoritariamente en el área industrial y principalmente en la construcción [141, 142].

Este tipo de soldadura se caracteriza porque se produce un arco eléctrico entre un electrodo metálico fusible y recubierto y la pieza a soldar. El diagrama del proceso se muestra en la Figura 7 [141].

Para realizar una soldadura por arco eléctrico se induce una diferencia de potencial entre el electrodo y la pieza a soldar, con lo cual se ioniza el aire entre ellos que pasa a ser conductor, de modo que se cierra el circuito y se crea el arco eléctrico. El calor del arco funde el material de base y funde el material de aporte, el cual al depositarse crea un cordón de soldadura, que está constituido por una composición química intermedia entre la del metal base y la del metal de aportación del electrodo (dilución) [143].

El electrodo fusible está recubierto por una capa mineral que cumple cuatro funciones principales: permite una fácil ionización del arco, proporciona una atmósfera protectora que evite la oxidación del metal fundido, formar una escoria protectora en la superficie del baño de fusión y aportar elementos para mejorar las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión de la unión soldada.

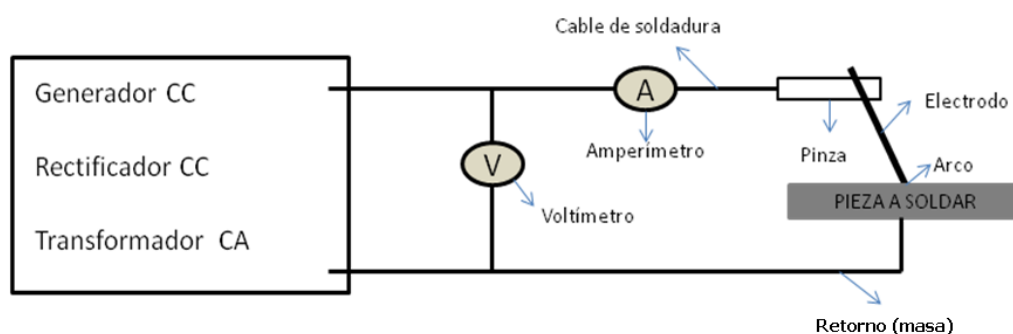


Figura 7. Diagrama del proceso de soldadura por arco manual con electrodos revestidos.

En el arco, las gotas de metal fundido se proyectan recubiertas de escoria fundida procedente del recubrimiento, que por efecto de la tensión superficial y de la viscosidad flota en la superficie del metal fundido, solidificando y formando una capa de escoria protectora (Figura 8) [141].

La mayoría de los procesos por fusión implican altos gradientes de las temperaturas de calentamiento y enfriamiento en el metal base y en el cordón de soldadura. Por consiguiente, las microestructuras desarrolladas no son las que corresponden a las previstas bajo condiciones de enfriamiento de equilibrio [144].

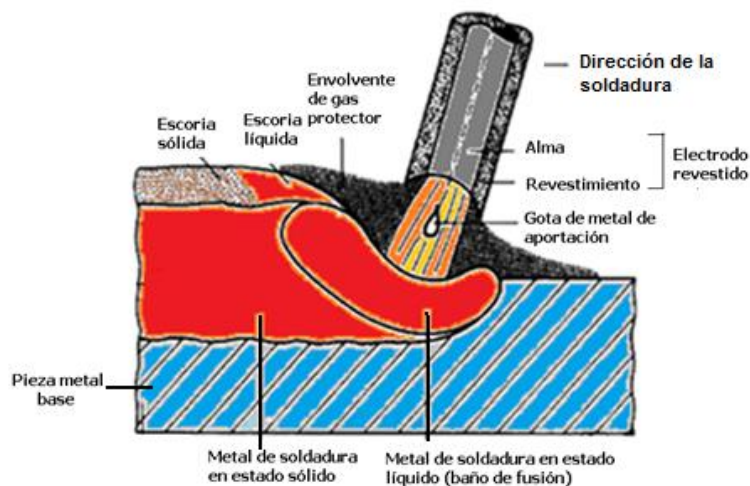


Figura 8. Representación esquemática de los elementos en el proceso de soldadura por arco eléctrico.

Así, la región correspondiente al metal que funde y posteriormente solidifica se denomina “Zona de Fusión” (**ZF**). La región que es calentada a una temperatura entre el punto de fusión y la temperatura en la que ocurren cambios de fases se denomina “Zona Afectada por el Calor” o “Zona afectada térmicamente” (**ZAT**) y la región que no resulta afectada microestructuralmente por el ciclo térmico de la soldadura continúa denominándose “Metal Base” original (**MB**), (Figura 9).

La **ZF** es aquella zona formada por el metal que solidifica desde el estado líquido formado por el material base inicial que funde y el procedente del material de la aportación. Durante la fusión en esta zona se producen transformaciones químicas, físicas y microestructurales [145].

La **ZAT** es la región donde se producen cambios microestructurales en estado sólido debido a que experimenta temperaturas suficientemente altas. Estos cambios microestructurales afectan a las propiedades mecánicas y metalúrgicas de la soldadura. La ZAT de una soldadura de fusión en un acero puede ser dividida en tres zonas: *supercrítica*, *intercrítica* y *subcrítica*, como se muestra en la Figura 10 [145].

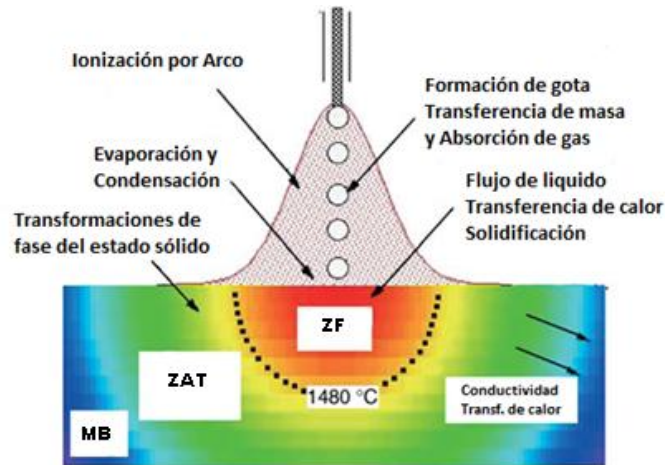


Figura 9. Esquema de la interacción de una fuente de calor con el material de base y las diferentes regiones de la soldadura: la zona de fusión (ZF), la zona afectada por el calor (ZAT) y el metal base (MB).

En la zona *super crítica* se produce durante el calentamiento una total transformación microestructural a fase austenita, que en función de la velocidad del enfriamiento posterior, transformará a componentes de temple o a modificaciones en el tamaño de grano original. En la zona *inter crítica* la transformación en el calentamiento a austenita es parcial, produciéndose microestructuras diferentes con predominio de fino de grano. En la zona *sub crítica*, al no haber transformación austenítica, puede producirse revenidos en los componentes de temple formados en tiempo anterior, como consecuencia del avance de la soldadura.

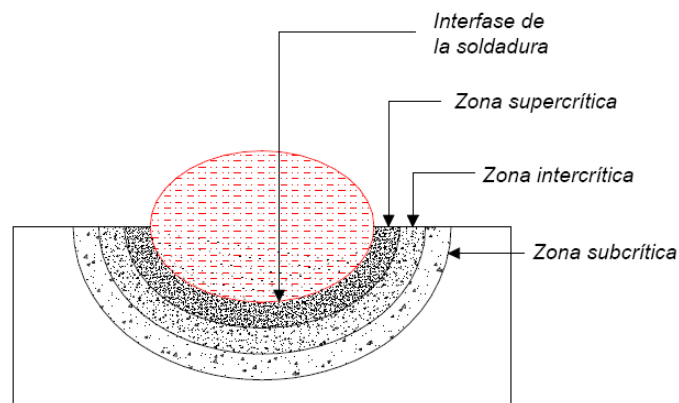


Figura 10. Regiones de la zona térmicamente afectada (ZAT).

El **MB** es la región donde no ocurre cambio microestructural, aunque el ciclo térmico impuesto por la soldadura puede producir tensiones residuales motivadas por las

contracciones longitudinales y transversales experimentadas por la soldadura y sus correspondientes embridamientos [145].

El tamaño de la ZAT y ZF puede variar dependiendo de la geometría de la unión, del tipo de proceso de soldadura, y de los parámetros del proceso [146]. Una consecuencia importante de la geometría de la unión de soldadura es el desarrollo de tensiones residuales desarrolladas por los amplios gradientes de temperatura y que afecta a la tendencia al agrietamiento y a las propiedades finales de la soldadura.

La soldadura puede estar compuesta por una sola o múltiples capas de metal de aporte. Cada capa puede, a su vez, estar formada por uno o varios cordones de soldadura. (Figura 11).

Al final del proceso de soldadura, las diferentes regiones producidas en la unión soldada presentan una microestructura y unas propiedades mecánicas diversas. Estas propiedades mecánicas de la soldadura están determinadas por su composición química y la velocidad de enfriamiento, que condicionan la microestructura resultante [147].

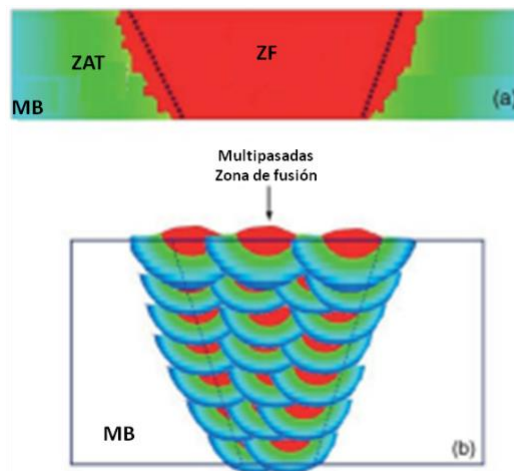


Figura 11. Esquema de una soldadura con una sola capa (a) y soldadura de múltiples capas (b) con diferentes contrastes de colores que indican picos de diferentes temperaturas.

1.4.2.1. Corrosión atmosférica de uniones soldadas

Dada la gran importancia de la soldadura en la mayoría de las construcciones metálicas, es lógico que se presente especial atención a los problemas de corrosión que pueden surgir en las uniones soldadas.

Las posibilidades de corrosión en las soldaduras son múltiples [148, 149]. Conviene aclarar, sin embargo, que con otras técnicas de unión (remachado, atornillado, etc.) los problemas de corrosión son aún más terribles, por lo que no es raro que en la práctica se ponderen las ventajas de las construcciones soldadas desde el punto de vista de la corrosión.

El proceso de soldadura por fusión genera toda una serie de diferencias estructurales, que se extienden desde el depósito solidificado al metal base a través de una zona afectada térmicamente. Aunque no es normal que se presenten problemas importantes de corrosión bimetalica si se escoge un material de aporte de composición química próxima a la del material base, pueden manifestarse problemas de corrosión en medios de agresividad elevada a causa de una moderada diferencia de potencial electroquímico resultante, p. ej., de cambios locales de estructura, de tensiones introducidas durante el proceso de unión, de que se hayan “quemado” determinados elementos aleantes, etc. A fin de evitar tal peligro se procura escoger un material de aporte que sea más noble (catódico) que el metal base.

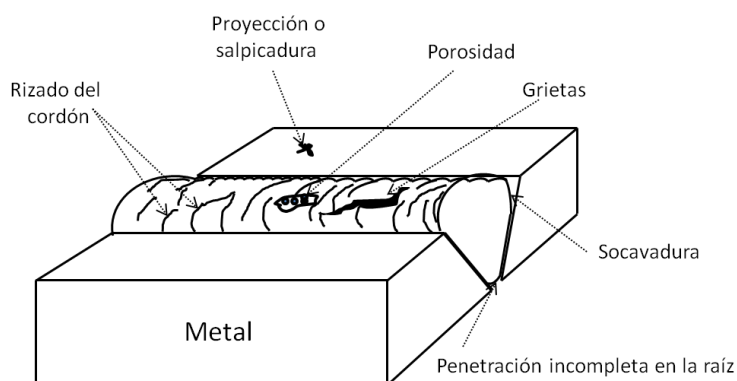


Figura 12. Fuentes de resquicios en la zona de soldadura

Diferencias de concentración en la solución electrolítica en contacto con la superficie metálica causan el funcionamiento de pilas de concentración, o de aireación diferencial si la sustancia disuelta es el oxígeno del aire. Recordemos que tales diferencias de concentración están motivadas por la presencia de resquicios, depósitos porosos o mal adheridos sobre el metal, entrantes profundos (rugosidades y pliegues), etc., zonas a las que el oxígeno tiene difícil acceso (por difusión), o en las que se producen un agotamiento o acumulación de ciertos productos o iones (Figura 12).

Provocan este tipo de corrosión un relleno deficiente de la soldadura, una incompleta penetración en la raíz del cordón, las mismas rugosidades (rizado) de éste, socavaduras, porosidades, sopladuras comunicadas con la superficie, grietas, etc., irregularidades en las que fácilmente tiene lugar la necesaria condensación de humedad para el funcionamiento de las pilas de corrosión. Los efectos de dichas pilas pueden ser nefastos ante unas condiciones de humectación permanente de la unión soldada.

Los resquicios debajo de las proyecciones o salpicaduras de metal y residuos de escoria procedentes de la operación de soldadura constituyen focos iniciales para el funcionamiento de las pilas de aireación diferencial. Al respecto, conviene especificar la remoción de todos estos productos para evitar en lo posible los problemas de corrosión en la unión soldada

1.4.2.2. Soldabilidad

Existe una amplia diversidad de aceros patinables con composiciones muy similares, que se diferencian en sus propiedades mecánicas y en la formación de la patina protectora. Dado su creciente uso como material estructural que ha de ser soldado, resulta fundamental que tenga una buena soldabilidad para permitir su uso en construcciones complejas, puentes, edificios, etc., exigiendo a su vez a los soldadores un conocimiento cada vez más profundo de los procedimientos de soldadura que han de ser utilizados.

La American Welding Society (AWS) define la soldabilidad como la capacidad de un metal a ser soldado, bajo las condiciones impuestas por el diseño y la fabricación de la estructura, para que desempeñe satisfactoriamente el servicio para el cual ha sido proyectado. La soldabilidad está determinada por las transformaciones de fase que ocurren debido a los ciclos de calentamiento y enfriamiento que tienen lugar en el metal durante el proceso de soldadura.

Las propiedades más importantes para la soldabilidad son la ductilidad, la resistencia mecánica (dureza), las cuales son afectadas por factores como la composición química, el tamaño de grano y el espesor de la pieza que condiciona la velocidad de enfriamiento.

- Composición química: El factor más importante que influye en la soldabilidad de los aceros es el contenido en carbono. Sin embargo, otros elementos químicos

también la condicionan y se les puede relacionar a través del concepto de **carbono equivalente (CE)**, del cual existen tantas expresiones numéricas distintas como metalúrgicos y asociaciones hayan investigado sobre el tema. El carbono equivalente de un acero es una medida de su tendencia potencial a considerar el riesgo de fisuración que puede presentar un acero como consecuencia del proceso de soldadura. El valor del CE se calcula aplicando una fórmula donde intervienen los elementos que componen químicamente el acero con sus ponderados coeficientes de influencia en la posibilidad de agrietamiento de una unión soldada. La expresión recomendada por el Instituto Internacional de Soldadura (IIW) es la siguiente:

$$CE_{IIW} = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15 \quad (14)$$

en donde los elementos que forman parte de la composición química del acero están expresados en porcentajes (%).

Aunque esta ecuación fue inicialmente desarrollada para caracterizar la tendencia a la fisuración, también se utiliza para evaluar el endurecimiento del acero basado en su composición química. La soldabilidad de un acero mejora mientras disminuye su carbono equivalente [141, 145, 150].

- Tamaño de grano. El tamaño de grano es la principal variable que afecta la ductilidad y la resistencia al impacto (resiliencia) para una amplia variedad de composiciones de aceros, y lógicamente varía en las diferentes zonas producidas por el proceso de la soldadura.
En general la soldabilidad es mejor en aceros que poseen un tamaño de grano fino[145].
- Espesor. En general, en la medida que el espesor del metal disminuye, la soldabilidad del acero mejora ya que la velocidad de enfriamiento de la unión soldada no será excesiva y se evitará la presencia de componentes de temple.

Los elementos de la aleación del metal de aporte (electrodo) en la soldadura del metal tienen fuerte influencia en la evolución microestructural, incluyendo el afinamiento de

grano. Por lo tanto, una apropiada elección de elementos aleantes llega a ser crítica para promover una deseable distribución microestructural y llegar a lograr los requerimientos específicos deseables.

En los aceros patinables, los elementos de aleación presentan especial consideración:

El *efecto del cobre* en la microestructura y sus propiedades en el acero ha sido estudiado por muchos autores. Es-Souni y col. [151] estudiaron el efecto de la concentración del cobre en el rango de 0.02% a 1.4% en peso sobre la dureza y microestructura de depósitos de soldadura en multipasadas. Observaron que el mayor efecto del cobre es incrementar la dureza y afinar la microestructura.

Avazkonandeh y col. [147] encontraron que depósitos de soldadura con contenidos de cobre entre 0.14% a 0.95% en aceros de baja aleación de Cr-Ni-Cu, aumentaban la ferrita acicular y formación de microfases. Así, de acuerdo a estos cambios microestructurales propiedades como la dureza y resistencia a la tracción aumentaban, mientras que la resistencia al impacto y porcentaje de alargamiento se reducían. A su vez observaron que la microestructura llega a ser más fina en todas las zonas de la soldadura.

Want y col. [152], en sus estudios para determinar la composición óptima de los electrodos SMAW para su uso con acero de alta resistencia HSLA-100, desarrollaron tres tipos de electrodos de soldadura experimentales, encontrando que la composición óptima para este acero es con respecto al cobre y níquel de 0,8 % Cu y 2,3% Ni respectivamente. La soldadura del metal mostró la formación predominante de ferrita acicular con presencia de bainita granular, lo que suponía idóneas propiedades de dureza y tenacidad.

Respecto al *efecto del níquel* se sugiere que resulta beneficioso en la dureza del metal soldado para un largo tiempo, sin embargo, se ha reconocido que el efecto del Ni es condicional [152]. El Ni tiene un considerable efecto en la microestructura del metal soldado, promoviendo la formación de ferrita acicular a expensas de ferrita proteutoide. Se sugiere un nivel de 1,0-3,7% en níquel. Las adiciones más allá de este nivel promueven la formación de martensita y otras microestructuras de temple, que pueden ser perjudiciales para la tenacidad de la unión soldada. Asimismo, altos contenidos de níquel tienden a promover micro segregaciones de Ni, Mn, y Si en redes o en zonas

paralelas a los límites de grano o en zonas recalentadas a bajas temperaturas ($<900^{\circ}\text{C}$), dando lugar a una reducción de la dureza.[153]

Bhole y col. [154] encontraron que concentraciones de Ni en un intervalo de 2,03-3,75% en peso en los electrodos, tenían alta influencia en la soldadura del acero de tubería API HSLA-70 y observaron una disminución en la dureza, atribuido a la formación de ferrita acicular (AF) así como a un incremento en la temperatura de transición aparente (FATT) que condiciona la tenacidad de la unión soldada.

2. OBJETIVOS PERSEGUIDOS EN LA INVESTIGACIÓN

Como se ha comentado en la Introducción de esta Memoria, los aceros patinables se caracterizan por desarrollar con el paso del tiempo en su exposición atmosférica una capa de herrumbre adherente y protectora (pátina), que disminuye notablemente la velocidad de corrosión atmosférica del acero base con relación a la correspondiente a los aceros al cobre y acero al carbono.

Los aceros patinables convencionales típicos incluyen en su composición los elementos aleantes característicos Cu, Cr y Ni, además de los aleantes comunes en los aceros al carbono: P, Si, Mn y S. En la práctica, las concentraciones típicas de aquellos elementos aleantes se sitúan en los intervalos: Cu (0,20-0,40%), Cr (0,50-1,00%) y Ni (0-0,65%), siguiendo por lo general las especificaciones base correspondientes a los aceros Corten (ASTM A-242 y ASTM A-588).

Resulta de interés avanzar en el desarrollo de estos aceros patinables con el fin de conocer su comportamiento en un intervalo amplio de concentración de los elementos aleantes, así como de conocer su influencia actuando conjuntamente, cuestión que suscita gran controversia en la literatura científica. En particular resulta de la mayor importancia conocer el efecto del Ni a concentraciones más elevadas (1-3%) que las referidas anteriormente, en aceros patinables avanzados expuestos en atmósferas marinas de carácter moderado, donde existe escasez de información bibliográfica.

Sobre estas bases se diseñó un estudio experimental fabricándose en el CENIM 14 aceros (ver Tabla 5). A partir de un acero al cobre como referencia se modificó la composición en cuanto a los contenidos en Cu (0,20-1,06%), Cr (0,08-0,50%) y Ni (0,12-2,92%), para el estudio del efecto de los distintos elementos aleantes, actuando bien aisladamente o en combinación, tratando de buscar sinergismos en su comportamiento.

No se quiso desaprovechar esta oportunidad para llevar a cabo la investigación en un amplio espectro de condiciones atmosféricas, desde las menos agresivas (atmósferas rural y urbana de El Pardo (Madrid) y Madrid respectivamente), a las atmósferas industriales de Avilés (Asturias) y Kopisty (Republica Checa), y a las marinas de Cabo Vilano (La Coruña), para conocer en profundidad la aplicabilidad de estos materiales en función de las condiciones ambientales de la atmósfera. Además se realizó en el

laboratorio un ensayo acelerado típico de humectación y secado, ensayo “Cebelcor”, intentando simular los distintos tipos de atmósfera.

En la investigación que se presenta en esta memoria se estudian aspectos tales como:

- a) Evolución de la velocidad de corrosión con el tiempo de exposición. Los ensayos atmosféricos tuvieron una duración de aproximadamente 3 años y el ensayo acelerado se prolongó hasta las 720 horas.
- b) Naturaleza de los productos de corrosión formados sobre los distintos aceros y su evolución con el tiempo de exposición, y
- c) Características de las capas de herrumbres formadas y su evolución con el tiempo de exposición, utilizándose un número importante de técnicas experimentales, algunas de ellas no disponibles en el CENIM, gracias a una estancia realizada por la doctoranda en París, en el Laboratorio de Arqueomateriales, Predicción de la Alteración (LAPA), de la Comisión de Energía Atómica de Paris (Francia).

Para muchas de las aplicaciones de los aceros patinables, como por ejemplo la fabricación de puentes u otras estructuras importantes, se requiere que sus propiedades mecánicas sean elevadas, así como que tenga una soldabilidad adecuada. De nada valdría disponer en estas situaciones de un acero patinable de muy buena resistencia a la corrosión atmosférica si no cumple también otras propiedades: resistencia mecánica y soldabilidad.

Resulta por tanto también de interés conocer el comportamiento de la unión soldada en la exposición atmosférica para dilucidar aspectos tales como:

- Mecanismos de corrosión del acero base bajo la influencia del cordón de soldadura y su evolución con el tiempo.
- Corrosión del cordón de soldadura
- Efecto del tipo de electrodo utilizado
- Efecto del tipo de atmósfera

en los que la literatura científica no es muy abundante.

Para ello, probetas de todos los aceros patinables con depósitos de soldadura realizados tanto con electrodo bajo en níquel (BN) y alto en níquel (AN), se expusieron durante

dos años a las siguientes tipos de atmósferas: rural (El Pardo), Urbana (Madrid), Industrial (Avilés) y Marina (Cabo Vilano 1, y Cabo Vilano 2).

En la investigación que se expone en esta memoria se aborda esta cuestión, realizándose una profunda caracterización microestructural, mecánica, y electroquímica de los aceros fabricados en el CENIM y de su soldabilidad, así como del comportamiento de las uniones soldadas durante su exposición a las distintas atmósferas. Las soldaduras se han realizado, por lo general, mediante depósitos obtenidos por soldadura de arco eléctrico, con dos tipos de electrodos revestidos: Ni y Ni-Cu.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. FABRICACIÓN DE ACEROS PATINABLES. COMPOSICIÓN QUÍMICA

Los aceros patinables utilizados en este estudio fueron fabricados en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) mediante el proceso de Refusión por Electroescoria o ESR (ElectroSlag Remelting), el cual produce un lingote de material limpio y uniforme [108].

El proceso ESR, que se esquematiza en la Figura 13, consiste básicamente en una barra, habitualmente obtenida por fusión y colada convencional, que actúa como electrodo, un baño de escoria y una placa base que hace de segundo electrodo y cierra el circuito eléctrico.

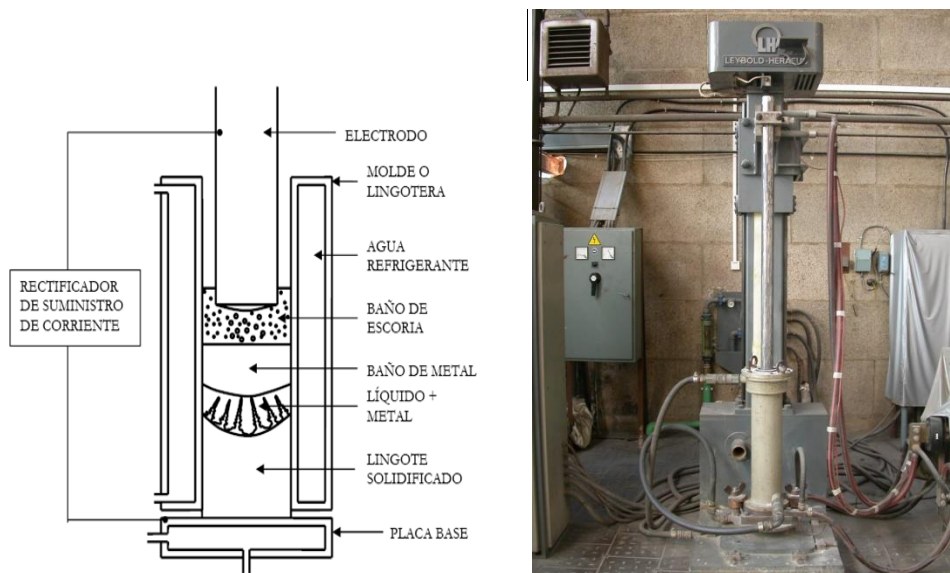


Figura 13. Esquema del proceso de refusión por electroescoria (ESR).

En este proceso de fabricación el material a ser procesado se utiliza como electrodo consumible. La concentración deseada de Cu, Cr y Ni se obtuvo mediante la adición de ferroaleaciones de estos elementos al baño de la escoria a intervalos regulares de tiempo. El horno de ESR que se utilizó para la fabricación de los aceros patinables tiene una capacidad para refinar lingotes de hasta 30 kg. La potencia aplicada para la fusión fue de 45 kW, lo que permitió una velocidad de colada de 0,5 kg/min.

Los lingotes obtenidos, de aproximadamente 30 kg, que pueden observarse en la Figura 14(a), se aplanaron por forja hasta obtener “galletas” de forma elíptica, con unas

dimensiones aproximadas en sus ejes de 500 x 300 mm, y un espesor en un rango comprendido entre 17 y 25 mm (Figura 14b). Posteriormente las galletas se trocearon en 6 piezas para ajustarlas a las dimensiones de la laminadora, y tras la aplicación de cinco pasadas obtener un espesor final de 3 mm (Figura 14c).



Figura 14. Esquema que representa las diferentes etapas del procesamiento de los aceros patinables fabricados: a) lingotes obtenidos en el proceso ESR, b) galletas obtenidas tras el proceso de forja, c) pieza laminada enfriándose al aire.

Se fabricaron 14 tipos diferentes de aceros patinables. En la Tesis Doctoral realizada por I. Díaz [108] se encuentra detalladamente explicado el procedimiento de fabricación. En la Tabla 5 se muestra la composición química obtenida de estos aceros. Ésta se determinó mediante la técnica de análisis elemental por espectrometría de emisión óptica por lámpara de descarga luminiscente (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, (GD-OES)). Los análisis se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro LECO, mod. SA-2000, Surface Analyzer en la Unidad de Análisis Químico del CENIM.

El contenido en carbono se analizó mediante la combustión de 5 g de viruta del material en un horno de inducción (evitando así en el análisis la influencia no representativa de las posibles segregaciones superficiales de carbono producidas durante el laminado del mismo) y posterior determinación del contenido en carbono por absorción en el IR. Los análisis se llevaron a cabo utilizando un equipo LECO, modelo CS230.

Tabla 5. Composición química de los aceros patinables fabricados.

Acero	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Al	% Cu	% Ni	% Cr
C1	0,18	0,29	0,69	0,016	0,013	0,017	0,29	0,12	0,08
C2	0,143	0,37	0,77	0,027	0,014	0,015	0,57	0,11	0,09
C3	0,186	0,29	0,68	0,033	0,013	0,019	1,06	0,12	0,08
C4	0,17	0,25	0,66	0,012	0,011	0,017	0,27	0,92	0,07
C5	0,17	0,24	0,68	0,011	0,014	0,012	0,27	1,69	0,07
C6	0,175	0,26	0,70	0,010	0,016	<0,010	0,28	2,83	0,08
C7	0,156	0,26	0,65	0,013	0,011	0,013	0,26	0,12	0,50
C8	0,139	0,27	0,79	0,019	0,015	0,011	0,52	1,00	0,08
C9	0,154	0,27	0,69	0,012	0,012	0,014	0,59	2,25	<0,05
C10	0,178	0,25	0,70	0,014	0,015	0,011	0,54	2,92	0,07
C11	0,172	0,26	0,69	0,019	0,016	<0,010	0,54	0,11	0,54
C12	0,151	0,25	0,68	0,014	0,012	<0,010	0,54	1,00	0,53
C13	0,175	0,25	0,69	0,016	0,015	<0,010	0,52	1,68	0,49
C14	0,158	0,24	0,68	0,011	0,014	0,010	0,50	2,38	0,46

Es de notar que el Cu está presente en la composición de todas las aleaciones fabricadas, no ocurriendo lo mismo con los otros dos elementos aleantes, Cr y Ni. El menor porcentaje de Cu (0,20-0,30%) corresponde al contenido en cobre del acero de partida y coincide con el contenido del mismo en los aceros patinables convencionales.

A partir de un acero al cobre como referencia (C1) se modificó la composición en cuanto a los contenidos en Cu (0,29 a 1,06%), Cr (0,08 a 0,50%) y Ni (0,12 a 2,92%), para el estudio del efecto de los distintos elementos aleantes actuando, bien aisladamente o en combinación, tratando de buscar sinergias en su comportamiento.

Elementos aleantes actuando aisladamente:

Grupo 1 (Efecto del Cobre): C1 (0,29%), C2 (0,57%), C3 (1,06%)

Grupo 2 (Efecto del Cromo): C1 (0,08%), C7 (0,50%)

Grupo 3 (Efecto del Níquel): C1 (0,12%), C4 (0,92%), C5 (1,69%), C6 (2,83%)

Elementos aleantes actuando en combinación:

Grupo 4 (Efecto del Níquel, bajo contenido en cromo (0,07%) e intermedio de cobre (0,56%)): C2 (0,11%), C8 (1,00%), C9 (2,25%) y C10 (2,92%).

Grupo 5 (Efecto del Níquel, alto contenido en cromo (0,53%) e intermedio de cobre (0,52, %)): C11 (0,11%), C12 (1,00%), C13 (1,68%) y C14 (2,38%).

3.2. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE ENSAYO

3.2.1. Sin unión soldada

3.2.1.1. Para ensayos atmosféricos

Se prepararon por corte probetas de 100 x 50 x 3 mm de cada uno de los aceros fabricados. Posteriormente, en las instalaciones de la empresa Julio Crespo S. A., fueron sometidas a un chorreado con granalla angular (G-17/G-40) hasta eliminar completamente la capa de óxidos de laminación en caliente (calamina) y obtener un estado superficial Sa2 ½ de acuerdo a la norma sueca SIS 055900 [155], con un perfil de rugosidad de 75 µm.

Las probetas fueron marcadas con un orificio de 3 mm de diámetro en la esquina superior izquierda, para diferenciar en el ensayo atmosférico la superficie expuesta mirando al cielo de la superficie expuesta que mira al suelo.

Posteriormente fueron sometidas a un proceso de limpieza en baño de ultrasonidos, sumergiéndolas de forma consecutiva en acetona y etanol durante un minuto en cada uno de estos disolventes, secadas inmediatamente con aire caliente forzado y pesadas en una balanza analítica de sensibilidad 0,1 mg. A continuación fueron matriculadas con etiquetas de PVC (con la identificación estampada), fijadas a las probetas mediante abrazaderas que pasaban por el orificio previamente realizado. La Figura 15 ilustra la apariencia final de la probeta preparada para ensayos atmosféricos.



Figura 15. Apariencia final de la probeta preparada para ensayos atmosféricos.

3.2.1.2. Para ensayos de laboratorio de corrosión acelerada (Cebelcor)

Se prepararon por corte probetas de 5 x 5 cm, realizándose la misma preparación que para las probetas destinadas a ensayos atmosféricos descrita en el apartado anterior. En este caso, las probetas fueron taladradas con una broca de 5 mm de diámetro en su parte central superior, realizándose posteriormente una rosca interior utilizando el macho de una terraja. De este modo, si se desea, se puede realizar contacto eléctrico con una varilla roscada de acero inoxidable protegida del medio con una funda de polipropileno. Con las probetas así preparadas (Figura 16), pudo seguirse la evolución del potencial de corrosión en circuito abierto durante el transcurso del ensayo “Cebelcor”.



Figura 16. Probeta preparada para el ensayo de corrosión acelerada “Cebelcor”.

3.2.2. Con uniones soldadas

Para determinar la influencia del metal de aporte sobre los diferentes aceros aleados se depositaron, mediante soldadura por arco eléctrico con electrodo revestido, dos cordones de soldadura transversales sobre probetas de tamaño 100 x 50x 3 mm, uno realizado con electrodo revestido E-8018-G (Bajo Níquel) y otro con electrodo revestido E-8018-C1-H4 (Alto Níquel), designados como BN y AN respectivamente, como se muestra en la Figura 17.

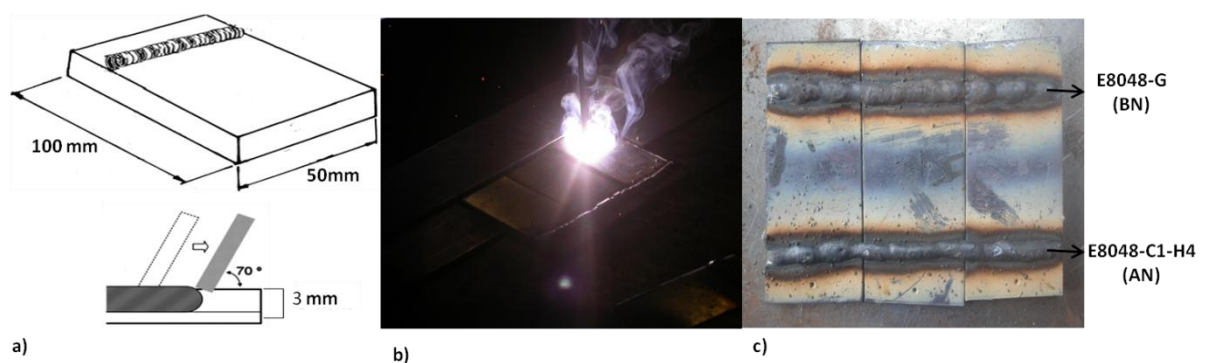


Figura 17. Esquema de soldadura y posición del electrodo utilizando electrodos tipo BN y AN: (a) Esquema del ángulo de posición de soldeo y dimensiones de la chapa de acero, (b) proceso de soldeo y (c) aspecto de las probetas, ya con los cordones de soldadura, una vez finalizado el proceso de soldeo.

Estos electrodos inicialmente fueron desecados en horno a una temperatura de 350° C durante un tiempo de 2h, para la eliminación de humedad en el revestimiento, y mantenidos en estufa a 100° C antes de iniciar el proceso de soldadura.

Según las especificaciones de la AWS estos electrodos son los recomendados para la soldadura de aceros de baja aleación (AWS A.5.5), de revestimiento tipo básico, de gran rendimiento, con adecuada resistencia a la tracción y resistencia a la corrosión y cuya composición del metal aportado se reproduce en la Tabla 6. Estos electrodos garantizan un mínimo de resistencia a la tracción de 560 MPa y un límite elástico de 360 MPa, siendo considerados aptos para la soldadura de este tipo de aceros patinables. La diferencia fundamental en la composición de estos aceros reside en los contenidos de Ni y Cu. En el electrodo BN su resistencia a la corrosión ambiental está basada en pequeñas aleaciones de Ni, Cu y en el electrodo AN su resistencia a la corrosión se basa en el contenido más alto de Ni. Los parámetros del proceso de soldadura se detallan en la Tabla 7.

Tabla 6. Composición de los electrodos (metales de aporte).

Electrodo	Clasificación	%C	%Si	%Mn	%Ni	%S	%P	%Cu
BN SFA/AWS A5.5	E8018-G	0.06	0.4	1.0	0.7	< 0.02	< 0.02	0.4
AN AWS/ASME A5.5; SFA 5.5	E8018-C1-H4	0.05	0.30	1.10	2.4	< 0.012	< 0.012	< 0.09

SFA: Especificación de material de aporte, ASME: Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos

Tabla 7. Parámetros de la soldadura por arco eléctrico.

Parámetros	Valores	Parámetros	Valores
Diámetro	2,5 mm	Corriente de soldadura	80-115 A
Longitud	350 mm	Voltaje del arco	21-23 V
Precalentamiento de la chapa	No	Velocidad de soldadura	25cm/min
		Nº de pasadas	1

3.3. ENSAYOS ATMOSFÉRICOS

En los ensayos atmosféricos naturales se ha valorado la agresividad de las atmósferas y el grado de corrosión atmosférica experimentado por los distintos aceros. Los resultados obtenidos permiten en cada ambiente seleccionar los materiales idóneos para una protección eficaz contra el fenómeno de la corrosión atmosférica.

3.3.1. Puntos de experimentación

Los aceros patinables fueron expuestos en 6 estaciones de corrosión atmosférica. En la Figura 18 se observa la ubicación de los distintos sitios de experimentación: El Pardo, (atmósfera rural), en terrenos de la Confederación Hidrográfica del Tago; Madrid (atmósfera urbana), en las instalaciones del CENIM; en Avilés (atmósfera industrial), en el Centro de Desarrollo Tecnológico de Arcelor Mittal en Asturias y Kopisty (atmósfera industrial), en la República Checa, y por ultimo dos atmósferas marinas con diferente depósito de cloruro (salinidad atmosférica), Cabo Vilano 1 y 2, que fueron seleccionadas mediante estudios realizados con anterioridad [108].

Las estaciones de ensayo de El Pardo, Madrid y Avilés han sido utilizadas en el pasado por el grupo CAPA (Corrosión Atmosférica y Pinturas Anticorrosivas) del CENIM, y están ampliamente caracterizadas desde el punto de vista de la corrosividad ambiental. La estación de Kopisty presenta un carácter industrial moderado (mayor nivel de SO₂ que Avilés) y pertenece al grupo que lidera la Prof. Dagmar Knotkova, coordinadora internacional del comité ISO TC 156 WG 4 de Corrosión Atmosférica.

En cuanto a las estaciones marinas, Cabo Vilano 1 y Cabo Vilano 2, I. Díaz las seleccionó para su Tesis Doctoral [108] a partir de un estudio previo de salinidades atmosféricas en el parque eólico de Cabo Vilano. Para ello, utilizó el ensayo CLIMAT (iniciales de **C**lassification of **I**ndustrial and **M**arine **A**tmospheres), denominado también técnica de “alambre sobre tornillo”, desarrollado por la empresa canadiense Alcan para evaluar de un modo rápido la corrosividad ambiental [156]. Estas dos estaciones presentan salinidades moderadas, algo diferenciadas.

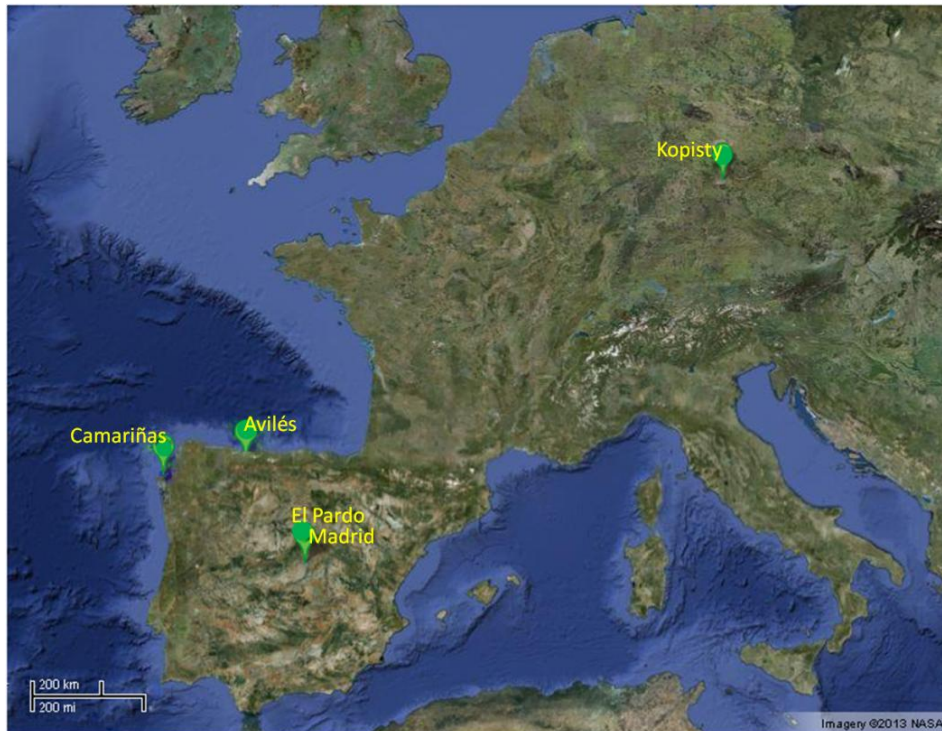


Figura 18. Ubicación de los sitios de exposición de los aceros patinables fabricados: a) El Pardo, España (ambiente rural), b) Madrid, España (ambiente urbano), c) Avilés, España (ambiente industrial), d) Kopisty, Republica Checa (ambiente industrial), e) Cabo Vilano 1 y Cabo Vilano 2; Camariñas, España (ambiente marino).

3.3.2. Estaciones de corrosión atmosférica

Las estaciones de ensayo están construidas con acero galvanizado pintado, y se encuentran firmemente fijadas al suelo mediante gruesas pletinas de acero pintado, soldadas en la base de la estructura y clavadas, a su vez, al terreno por medio de estacas metálicas. Para intentar evitar actos vandálicos se cercaron con vallas de acero galvanizado (ver Figura 19).

Los métodos utilizados para caracterizar cada ambiente se explican detalladamente a continuación, así como también los dispositivos utilizados en cada estación para determinar la concentración de los agentes contaminantes SO_2 y Cl^- y parámetros ambientales. A excepción de la estación de ensayo situada en Kopisty, muy bien caracterizada desde hace años, en las restantes estaciones de ensayo se expusieron:



Figura 19. Vista de la estación de ensayo en uno de los sitios de exposición.

a. Sensor de humedad relativa y temperatura

Se ha utilizado un sensor de humedad relativa y temperatura de la marca SEFRAM, modelo TR1500, con autonomía de 301 días y capaz de acumular un total de 7224 medidas de cada una de las variables (ver Figura 20). Los datos de temperatura y humedad relativa del aire se registraron cada hora, y la información se extrajo mediante un ordenador portátil. El tiempo de humectación (TDH) se determinó mediante el cálculo del número de horas en que la HR fue mayor del 80 % y simultáneamente la T mayor de 0 °C [108].



Figura 20. Sensor de temperatura y humedad relativa.

b. Probetas de alambre de aluminio sobre tornillo

El ensayo CLIMAT favorece la acumulación de líquidos corrosivos en los resquicios formados entre la rosca del tornillo y el alambre, y al tener alta relación superficie/masa del alambre se acelera la corrosión de éste. Constituye una herramienta muy valiosa para una rápida evaluación de la corrosividad atmosférica [157].

Para este ensayo se instalaron probetas de alambre de aluminio de 1 mm de diámetro y 90 cm de longitud, enrollado firmemente en las roscas de dos tornillos de comportamiento catódico: hierro (Al/Fe) y cobre (Al/Cu), (ver Figura 21) [158]. Las probetas de alambre sobre tornillo se expusieron en períodos de 3 meses en cada atmósfera hasta completar 8 series consecutivas correspondientes a dos años de ensayo.

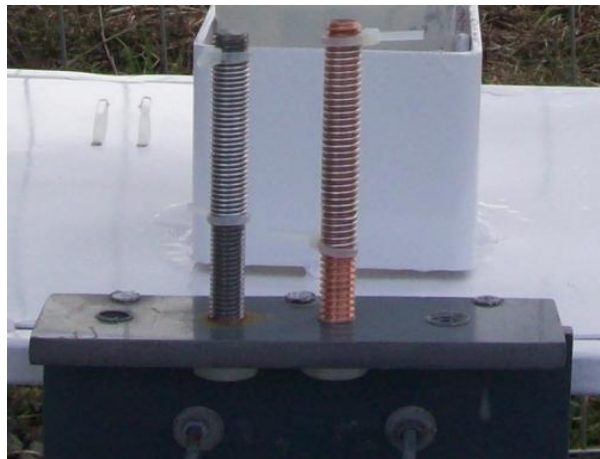


Figura 21. Probetas de alambre sobre tornillo, Al/Fe y Al/Cu.

c. Probetas de metales de referencia

El método clásico para evaluar la corrosividad atmosférica de un determinado emplazamiento se realiza de acuerdo a las normas ISO 9226 y 8407 [159, 160]. Para ello se expusieron en las estaciones de ensayo probetas de acero al carbono y aluminio (10 x 15 cm) y probetas de cobre y zinc (10 x 5 cm), (ver Figura 22), realizándose retiradas al cabo de 1, 2, y 3 años de exposición.

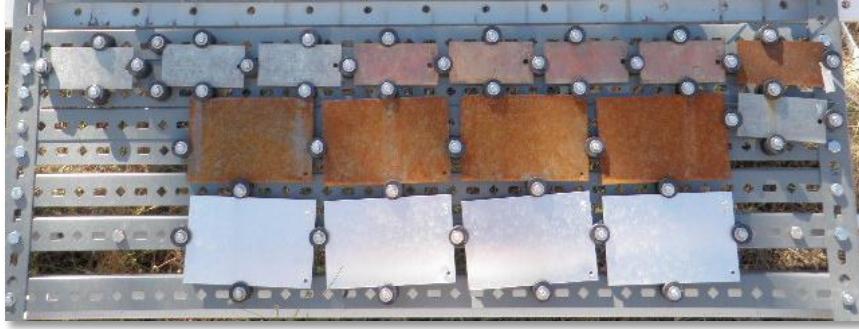


Figura 22. Probetas de metales de referencia expuestas en la estación atmosférica: zinc, cobre, acero al carbono y aluminio.

d. Determinación de contaminantes atmosféricos: dióxido de azufre (SO_2) y cloruros (Cl^-)

Los métodos utilizados para la determinación de SO_2 y Cl^- están especificados en la norma ISO 9225 [161].

La *medida de SO_2* se ha realizado mediante la utilización de captadores pasivos o difusivos (ver Figura 23). La técnica se basa en la difusión molecular de los gases, en nuestro caso las moléculas de SO_2 , dentro del captador donde son recogidos sobre un filtro de celulosa impregnado con NaOH . El SO_2 es oxidado a sulfato sobre el filtro y la cantidad de sulfato es analizada mediante cromatografía iónica [162].



Figura 23. Captador pasivo para la medida de SO_2 .

El muestreo comienza una vez que el contenedor se abre. Estos captadores están diseñados para evitar los efectos del viento y la humedad, así como de interferencias y pérdidas durante el almacenamiento, y han sido desarrollados por IVL (Swedish

Environmental Research Institute) [163]. La determinación de SO_2 se realizó durante el primer año de exposición, sustituyendo los captadores cada dos meses.

La determinación de cloruros se realizó de acuerdo a la norma ISO 9225 [161], mediante el método de la candela húmeda, que consiste en exponer a la atmósfera durante un mes una tela humedecida que se encuentra protegida de la lluvia (ver Figura 24). Con este método se determina la velocidad de depósito de iones cloruro en una tira de gasa de dimensiones 5x98 cm enrollada alrededor de un tubo de vidrio 2,7 cm de diámetro y 14,9 cm de longitud. La superficie expuesta de la gasa a la atmósfera es de $126,4 \text{ cm}^2$. Antes de iniciar el ensayo, la gasa se hierve dos veces en agua destilada para eliminar posibles restos de cloruro y se enrolla húmeda alrededor del tubo cilíndrico, el cual está inserto en un tapón de goma que presenta dos rebajes a través de los cuales pasan los extremos libres de la gasa. Estos se sumergen en una botella de polietileno de 500 mL de volumen que contiene una solución de agua destilada, glicerina al 20% y unas gotas de ácido octanoico que actúa como fungicida.



Figura 24. Candela húmeda para la determinación de la salinidad atmosférica.

Durante dos años se ha expuesto y retirado cada mes una candela, de tal forma que se han realizado 24 mediciones de cloruro por medio de un electrodo selectivo de este ion, calculando la velocidad de depósito en $\text{mg Cl}^-/\text{m}^2 \text{ d}$.

La agresividad atmosférica del sitio de exposición fue determinada mediante la norma ISO 9223 [104], a partir de los datos ambientales obtenidos: tiempo de humectación (TDH) y velocidades de depósito de SO_2 y Cl^- .

e. Probetas de ensayo

Se expusieron probetas de los distintos aceros patinables en los sitios de exposición seleccionados (ver Figura 18), retirándose cada año una serie de probetas para la evaluación posterior en el laboratorio de la corrosión experimentada, naturaleza de la herrumbre formada y su capacidad autoprotectora. En la Figura 25 se observa una vista de la estación de Cabo Vilano 1 y probetas de ensayo después de un año de exposición.



Figura 25.Vista de la estación de Cabo Vilano 1 con las probetas de ensayo situadas en el bastidor.

3.4. ENSAYO DE CORROSIÓN ACELERADA (Cebelcor)

Como se ha mencionado en el apartado de Introducción, la realización de ensayos acelerados sobre aceros patinables surge de la necesidad de conocer en un plazo corto de tiempo las prestaciones de nuevos aceros y compararlas con las del acero al carbono convencional.

La existencia de ciclos repetitivos húmedos/secos y los cambios de humectación que lleva consigo este ensayo, son absolutamente imprescindibles para la formación de la herrumbre protectora en los aceros patinables. Así, en 1966, el Centro Belga de la Corrosión desarrolló el ensayo “Cebelcor”, una técnica ya clásica donde las muestras

están sometidas a condiciones alternantes de inmersión y emersión (secado), de acuerdo a un ciclo estándar de 54 minutos consistentes en 12 minutos de inmersión y 42 minutos de secado [135].

Basándose en el ensayo Cebelcor original, el grupo CAPA del CENIM ha diseñado un prototipo automático y programable (Figuras 26 y 27). La fabricación del prototipo ha sido realizada por la empresa LAGOPLAST y en su página web es posible consultar un video informativo del funcionamiento del equipo [164].

Como se observa en las figuras, el dispositivo consiste, fundamentalmente, en un eje de acero inoxidable donde se sitúan las probetas de ensayo, unido a un motor que lo hace girar una vez que se ha consumido el tiempo programado. El equipo posee dos temporizadores digitales que se activan mediante finales de carrera, quedando las probetas alternamente expuestas a la solución (inmersión, ver Figura 26) contenida en unas cubetas de metacrilato, o a una batería de lámparas infrarrojas de 100 W que suministran una temperatura de 60 °C sobre la superficie de las probetas, acelerando su secado (emersión, ver Figura 27).



Figura 26. Equipo Cebelcor durante la etapa de humectación.

Además, se ha dispuesto en cada una de las cinco cubetas de ensayo de una bomba de agua con un caudal de 300 L/h y un baffle, o pequeña placa de PVC, contra la que incide el agua procedente de la bomba para asegurar que el electrolito se encuentre

completamente aireado. Por último, el equipo permite seguir la evolución del potencial de corrosión en circuito abierto durante el transcurso del ensayo.

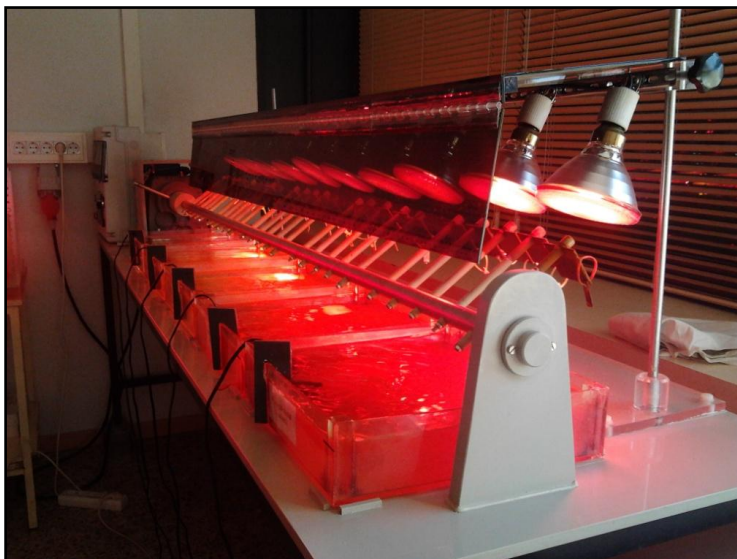


Figura 27. Equipo Cebelcor durante la etapa de secado.

Se han ensayado simultáneamente cinco soluciones, tratando de simular cinco tipos de atmósfera: agua destilada para simular el agua de lluvia en una atmósfera rural, bisulfito sódico a dos concentraciones para simular una atmósfera urbana y otra industrial, y dos soluciones de NaCl para simular dos atmósferas marinas de distinta agresividad: una de ellas de carácter suave y la otra de carácter severo equivalente a agua de mar diluida unas 100 veces. Las concentraciones de las diferentes soluciones empleadas se indican en la Tabla 8.

Se ensayaron los 14 aceros fabricados manteniendo el ciclo estándar en cada una de las atmósferas simuladas mostradas en la Tabla 8.

Para comprobar el carácter protector de las pátinas formadas durante el ensayo Cebelcor, se registró diariamente, por medio de un multímetro digital UT 803 y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, el potencial de corrosión de las muestras durante el inicio de la etapa de inmersión, a distintos ciclos de ensayo.

La medida del potencial de circuito abierto permite conocer el potencial en estado estacionario de la muestra en contacto con una solución, y por tanto, la capacidad protectora de la herrumbre formada sobre el acero [165]. El proceso de envejecimiento

de un acero muestra un aumento progresivo del potencial, desde la zona de corrosión hasta la de pasividad. A medida que el tiempo avanza, la pátina se edifica progresivamente y el potencial de electrodo aumenta con el tiempo, hasta alcanzar más o menos altos valores de potencial, dependiendo de la calidad final de la pátina.

Tabla 8. Concentraciones, valores de pH y conductividad de las soluciones empleadas para la simulación de atmósferas en el ensayo Cebelcor.

Atmósfera simulada	Solución	Concentración	pH	Conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$)
Rural	H ₂ O destilada	-	5,7	2,77
Urbana	NaHSO ₃	5×10^{-5} M	5,1	16,19
Industrial	NaHSO ₃	10^{-4} M	4,9	31,90
Marina suave	NaCl	60 ppm	5,6	118,60
Marina severa	NaCl	6000 ppm	5,5	421,00

3.5. EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN (PÉRDIDA DE MASA)

La corrosión experimentada por los distintos aceros expuestos en las diferentes atmósferas al cabo de 1, 2 y 3 años de exposición, se determinó gravimétricamente mediante la técnica de pérdida de masa. Para ello las probetas fueron inicialmente pesadas antes de su exposición y posteriormente tras su retirada, una vez decapadas de acuerdo a la norma ISO 8407 [159] en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente, estando sumergidas en la siguiente solución de decapado: 500 mL de HCl, 3,5 g de hexameten tetramina o urotropina (inhibidor) y enrasada a un litro con agua destilada. Para la pesada se ha utilizado una microbalanza Mettler AT261 deltarange, con precisión de 10^{-4} g.

De igual forma se evaluó la corrosión para los aceros expuestos en el ensayo de corrosión acelerada Cebelcor. En este caso las probetas fueron retiradas al cabo de 2, 5, 9, 18 y 30 días de exposición.

3.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

3.6.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que nos proporciona información acerca de la disposición atómica y molecular de los sólidos en redes cristalinas y permite la identificación de compuestos cristalinos con tamaños de partícula mayores de 15 nm. Esta técnica es por tanto útil para la identificación de la gran mayoría de óxidos de hierro presentes en la herrumbre formada sobre el acero. Para tamaños de partícula inferiores a 15 nm, la identificación de los óxidos es muy complicada debido al ensanchamiento de los picos, quedando enmascarados en la línea de base del espectro de identificación de los mismos [108, 139]. Una limitación de esta técnica es no permitir la identificación de compuestos amorfos.

La identificación mediante DRX de productos de corrosión cristalinos con tamaño de partícula superior a 15 nm es relativamente sencilla y no necesariamente requiere un análisis completo de los patrones de difracción o el cálculo de los parámetros de red. Generalmente, una comparación de los difractogramas de DRX de los productos de corrosión con aquellos de los óxidos patrones es suficiente para identificar fases de óxidos dentro de la herrumbre.

Goetita, akaganeita, lepidocrocita, maghemita y magnetita son los hidróxidos y óxidos de hierro que habitualmente forman parte de los productos de corrosión atmosférica del acero. En la Tabla 9 se observa una lista de ellos con los parámetros de DRX de los picos más intensos que se utilizan para la identificación de óxidos e hidróxidos de hierro que forman parte de la herrumbre. Estos datos corresponden a la radiación $K\alpha$ del cobalto. Utilizando la ley de Bragg es posible convertirlos a la $K\alpha$ de diferentes átomos.

Para la identificación completa de los productos de corrosión se usa un rango de 20° a 120° , siendo generalmente suficiente la región de 10° a 60° .

La goetita tiene una estructura cristalina ortorrómbica con 4 fórmulas por celda unidad. El pico más intenso usado para la identificación de la misma es el plano (110). Se trata de un pico de difracción prominente cuyo ángulo de difracción 2θ es $24,695^\circ$ para la radiación $K\alpha$ del cobalto.

Tabla 9. Parámetros de DRX de los picos más intensos que se utilizan para la identificación de óxidos en una herrumbre.

Óxido	Formula	2 θ (°)	d (Å)	I/I0	Índice Miller
Goetita	α -FeOOH	24,695	4,1695	100	(110)
Akaganeita	β -FeOOH	13,760/65,952	7,4540/1,6434	40/35	(110)/(521)
Lepidocrocita	γ -FeOOH	16,443	6,1688	100	(020)
Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃	35,265	2,9530	35	(220)
Magnetita	Fe ₃ O ₄	35,093	2,9670	30	(220)

I/I0 es la relación de intensidad de la señal respecto al pico más intenso del espectro.

La akaganeita tiene una estructura tetragonal con 8 fórmulas por celda unidad. En una mezcla de óxidos, la presencia de los picos de difracción (110) y (521) hace inequívoca su identificación. Los ángulos de difracción 2 θ correspondientes son 13,760° y 65,952° para la radiación K α del cobalto.

La lepidocrocita tiene una estructura cristalina ortorrómbica con 4 fórmulas por celda unidad. El pico más intenso usado para la identificación de la misma es el plano (020). Se trata de un pico de difracción prominente cuyo ángulo de difracción 2 θ es 16,443° para la radiación K α del cobalto.

La maghemita y la magnetita tienen estructuras cristalinas y parámetros de red prácticamente idénticos, siendo muy difícil diferenciarlas usando solamente DRX. Esta limitación es posible solventarla usando espectroscopía Mössbauer y espectroscopía Raman, ya que sus parámetros hiperfinos y frecuencia Raman difieren entre sí.

Las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas usando un difractómetro de rayos X de la marca BRUKER AXS (modelo D8 Advance), equipado con un tubo de rayos X de cobalto y un monocromador del haz difractado. El voltaje aplicado fue de 40 kV, así como una intensidad del filamento de 30 mA. El barrido angular realizado fue de 10° a 80°, con una anchura de paso de 0,03° y un tiempo de adquisición por paso de 3s.

3.6.2. Espectroscopía Mössbauer (EM)

El efecto Mössbauer es la absorción o emisión resonante de núcleos idénticos en fase sólida sin pérdida de energía por retroceso. El proceso es relativamente simple: un núcleo que se encuentra en estado excitado de energía E_e regresa al estado fundamental de energía E_f mediante la emisión de un fotón o radiación γ , que a su vez puede ser nuevamente absorbido por otro núcleo idéntico en estado fundamental. Para que esto ocurra, la energía del fotón γ emitido debe ser exactamente igual a la energía de la transición ($E_e - E_f$) del núcleo absorbente. Este fenómeno se denomina absorción resonante. Sin embargo, pueden producirse pérdidas de energía por retroceso durante la emisión del fotón.

Para comprender el significado de la emisión del rayo γ sin pérdida de energía por retroceso, vamos a considerar un núcleo excitado en estado de reposo que forma parte de un átomo dentro de un sólido. De acuerdo al principio de la conservación del momento lineal, el núcleo en estado excitado debe retroceder al emitir el fotón γ , desplazándose en dirección contraria a la radiación. Aplicando este principio, obtenemos la velocidad de retroceso del núcleo (V_R), y por tanto la energía de retroceso (E_R):

$$V_R = E\gamma/Mc \quad (15)$$

$$E_R = E\gamma^2/2Mc^2 \quad (16)$$

donde $E\gamma$ es la energía del fotón gamma emitido, c es la velocidad de la luz y M es la masa del sólido. Puesto que el núcleo no se encuentra aislado, sino que está ligado rígidamente a una red cristalina, es el cristal completo el que retrocede y como la masa del cristal es prácticamente infinita con respecto a la del núcleo aislado, la pérdida de energía por retroceso se minimiza [166-168]

Por otro lado, es preciso que la energía de la transición sea lo suficientemente baja para que no se alcance el umbral de excitación fonónica de la red cristalina, y así el fotón γ no pierda energía. Esto limita la energía de las transiciones γ aptas para el efecto Mössbauer a $E\gamma < 130$ keV. Desde un punto de vista cuántico, incluso si la energía es inferior a la necesaria para alcanzar dicho umbral de excitación fonónica, existe cierta probabilidad (no nula) de excitación de la vibración de la red cristalina. La probabilidad

de que se produzcan emisiones o absorciones resonantes sin excitar simultáneamente el sólido a otro estado cuántico vibracional diferente se denomina factor f . Si se describe el sólido mediante la aproximación de Debye, el factor f se expresa del siguiente modo

$$f = \exp(-6E_R T / k\theta_D^2) \quad (17)$$

Donde θ_D es la temperatura de Debye del sólido y k la constante de Boltzmann.

Aun así, estas condiciones no son suficientes para observar el efecto Mössbauer. Para establecer la resonancia, la diferencia entre las energías del estado excitado y fundamental involucrado en el fenómeno de absorción resonante nuclear, debe ser la misma en el emisor y en el absorbente. Si los entornos químicos de los núcleos emisor y absorbente son distintos, los niveles energéticos nucleares se verán afectados por las interacciones eléctricas y magnéticas del entorno (interacciones hiperfinas), pudiendo quedar destruida la posible resonancia. La perturbación generada por las interacciones hiperfinas es del orden de 10^{-8} eV, y aunque, en principio, esta perturbación puede parecer muy pequeña, podría ser lo suficientemente grande para destruir la resonancia, cuya anchura de línea natural para las transiciones γ es del orden de 10^{-8} eV. El restablecimiento de la absorción resonante, destruida por la acción de las interacciones hiperfinas, se logra aplicando una velocidad Doppler adecuada, bien al emisor o al absorbente, de forma que se compensen las pérdidas o ganancias en sus niveles energéticos.

Afortunadamente para los estudios de corrosión del Fe, un isótopo de este elemento, el ^{57}Fe , cuya abundancia isotópica natural es 2,14 %, es el más favorable para realizar EM. En EM con ^{57}Fe se emplea una fuente de ^{57}Co , la cual decae por captura electrónica (con una vida media de 270 días) al primer estado excitado del ^{57}Fe [169], cuyo tiempo de vida media es aproximadamente 10^{-7} s. Al pasar al estado fundamental, el ^{57}Fe emite, entre otros, un rayo gamma de 14,4 keV que es idóneo para EM, ya que posee un factor f a temperatura ambiente razonablemente alto ($\sim 0,7$) y una vida media del estado excitado que conduce a un ancho de línea de $5,9 \cdot 10^{-9}$ eV, lo suficientemente estrecha como para permitir la resolución de las interacciones hiperfinas [167]. Concretamente, existen tres interacciones nucleares hiperfinas que permiten realizar la caracterización inequívoca de los productos de corrosión del hierro presentes en la herrumbre:

a. Desplazamiento isomérico (δ o IS)

El desplazamiento isomérico de las líneas de absorción en el espectro Mössbauer es el resultado de la interacción electrostática de Coulomb entre la carga nuclear distribuida sobre un volumen finito y la densidad de carga electrónica del átomo que es capaz de penetrar en el núcleo [168].

b. Interacción cuadrupolar eléctrica (QS o Δ)

La distribución de carga de un núcleo puede desviarse de la simetría esférica. Cuando el núcleo presenta una distribución de carga no esférica se dice que posee un momento cuadrupolar eléctrico Q.

En la mayoría de los materiales, la distribución de carga eléctrica que rodea al núcleo es asimétrica y ello conduce a la presencia de un gradiente de campo eléctrico (GCE) en el núcleo. La interacción entre el momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico que rodea al núcleo es lo que se conoce como interacción cuadrupolar eléctrica. En el ^{57}Fe , el estado excitado con espín $I = 3/2$ se desdobra en dos subniveles con $m_I = \pm 3/2$ y $m_I = \pm 1/2$. En este caso, si el absorbente fuera una muestra policristalina con orientación al azar, el espectro Mössbauer constaría de dos líneas, denominadas doblete cuadrupolar, de igual intensidad. La distancia (velocidad) entre las dos líneas del doblete se denomina desdoblamiento cuadrupolar y proporciona información acerca del estado de oxidación, el número de coordinación y la distorsión de la red cristalina [169].

c. Interacción dipolar magnética

Un núcleo atómico en el estado energético E con número cuántico de espín $I > 0$ posee un momento dipolar magnético no nulo, que puede interaccionar con un campo magnético (B) en el núcleo. Esta interacción se denomina interacción dipolar magnética o efecto Zeeman del núcleo, desdoblado los niveles energéticos nucleares en $2I+1$ componentes caracterizados por el número cuántico magnético nuclear m_I [168]. En el ^{57}Fe , el estado fundamental con $I_f = 1/2$ se desdobra en dos subestados $m_I = + 1/2$ y $- 1/2$, mientras que el estado excitado con $I_e = 3/2$ se desdobra en cuatro subestados, $m_I = + 3/2$, $- 3/2$, $+ 1/2$ y $- 1/2$. Hay ocho posibles transiciones nucleares desde los subniveles energéticos del estado fundamental hasta los subniveles del estado

excitado, sin embargo, las transiciones entre estos subniveles están gobernadas por las reglas de selección $\Delta I = 1$ y $\Delta m_I = 0, \pm 1$, resultando seis líneas de absorción.

Para una muestra policristalina orientada al azar, la relación de las intensidades relativas de las seis líneas (sextete) debido a la interacción dipolar magnética es 3:2:1:1:2:3.

Los datos obtenidos de la interacción magnética dipolar en un espectro Mössbauer pueden ser usados para investigar el ordenamiento magnético de la estructura electrónica del átomo, que está relacionado con el campo magnético hiperfino (B) en el núcleo ^{57}Fe . El campo magnético hiperfino B depende de la temperatura y, por tanto, la separación de las líneas del sextete varía con la temperatura. No se observa campo magnético hiperfino, y por tanto sextete, a temperaturas superiores a T_c (Temperatura de Curie) para materiales ferromagnéticos o ferrimagnéticos, o a temperaturas superiores a T_N (Temperatura de Neel) para materiales antiferromagnéticos. La Tabla 10 muestra las temperaturas de Curie y Neel de los óxidos y oxihidróxidos mayoritarios en la herrumbre, así como los parámetros Mössbauer para cada uno de ellos [170].

Los espectros Mössbauer realizados en la presente investigación han sido efectuados en el Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC) en la modalidad de transmisión. Para ello, se han obtenido espectros Mössbauer a 298 K y 15 K de las herrumbres formadas sobre los aceros 2, 6, 11 y 14 tras 3 años de exposición a la atmósfera marina de mayor salinidad atmosférica (Cabo Vilano 2) y han sido comparados con los espectros obtenidos al cabo de un año de exposición en un trabajo anterior [108].

Tabla 10. Parámetros Mössbauer de los óxidos y oxihidróxidos mayoritarios en la atmósfera.

Óxido	T_N o T_c (K)	T (K)	Δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B (T)
Goetita	400 T_N	295	0,37	-0,26	38,0
		4,2	0,48	-0,25	50,6
Akaganeita	290 T_N	295	0,38	0,55	-
			0,37	0,95	
		4,2	0,49	-0,02	48,9
				-0,24	47,8
				-0,81	47,3
Lepidocrocita	77 T_N	295	0,37	0,53	-
		4,2	0,47	0,02	45,8
			0,25	0,02	45,4
Magnetita	850 T_N	295	0,26	$\leq 0,02 $	49
			0,67	0,00	46
		4,2			
Maghemita	820-986 T_c	295	0,23	$\leq 0,02 $	50
			0,35		50
		4,2	0,40	$\leq 0,02 $	52
			0,48	$\leq 0,02 $	53

3.6.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una de las técnicas más rápidas y no destructivas de análisis, que dan información de prácticamente cualquier matriz en cualquier estado de la materia, basándose en el esparcimiento inelástico de la luz o *efecto Raman*. Esta técnica no se basa en la absorción de la luz, sino en los cambios de frecuencia que ocurren para cualquier longitud de onda de la luz incidente; desafortunadamente la mayoría de los fotones son esparcidos por el efecto Rayleigh. En ese caso la molécula no intercambia ninguna energía con el fotón, el espectro de la luz esparcida tiene un pico muy fuerte en ν_i (pico Rayleigh), que se asemeja mucho al espectro de la luz incidente, de modo que después de ser esparcido éste conserva su frecuencia inicial y la molécula se mantiene en reposo y no aporta información sobre la composición de la muestra a analizar. Por otro lado, una fracción muy pequeña de fotones interacciona inelásticamente, con lo que experimenta una ganancia o pérdida de energía que es característica de la naturaleza química y estado físico de la muestra de interés, presentando así varios picos Raman débiles y que no estaban en el espectro de la luz incidente. Así los fotones dispersados de forma inelástica constituyen la señal Raman, mostrando valores de energía cuantizados, $h(\nu_i \pm \nu_s)$, siendo h la constante de Planck, ν_i la frecuencia de los fotones incidentes y ν_s las diferentes frecuencias Raman de los fotones dispersados.

Hay tantos picos como vibraciones activas Raman tenga el material, tanto a frecuencias por debajo (lado Stokes) como por encima (lado antiStokes) de ν_i (ver Figura 28).

Por tanto, la espectroscopía Raman utiliza la luz dispersada para ganar conocimiento acerca de las vibraciones moleculares que pueden proporcionar información con respecto a la estructura, simetría, entorno electrónico y la unión de la molécula, lo que permite la determinación cuantitativa y análisis cualitativo de los compuestos individuales que lo forman; es decir, estudia la estructura de la materia mediante la interacción de ésta con la luz.

Una de las ventajas de esta técnica es que no necesita preparación de la muestra y el espectro en las interfaces agua-metal es fácil y rápidamente obtenido. En el caso de los metales, se utiliza para caracterizar la capa de herrumbre formada sobre la superficie

metálica. En microscopía Raman el acoplamiento óptico entre la muestra y el espectrómetro se hace mediante un microscopio óptico convencional [171-173].

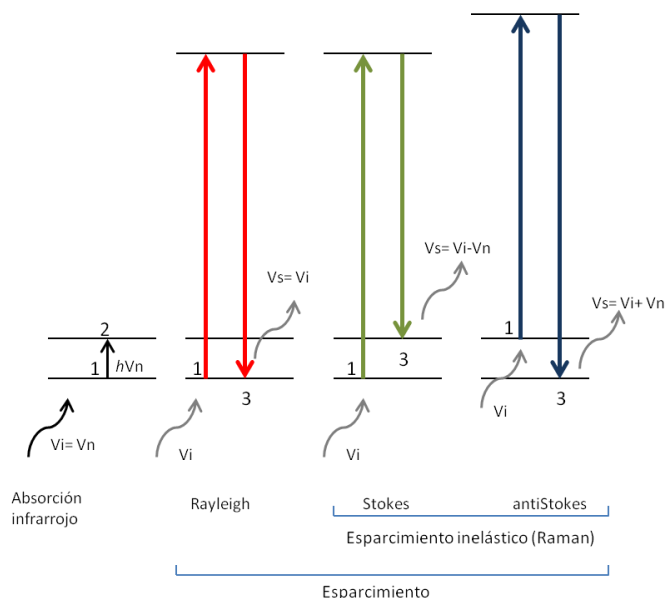


Figura 28. Interacción de la luz con las vibraciones de una molécula en un esquema de niveles de energía. Los niveles inferior y superior corresponden, respectivamente, a la molécula en reposo y vibrando.

Se ha utilizado micro espectroscopía Raman para realizar la caracterización de óxidos y oxihidróxidos de hierro presentes en la herrumbre de los aceros patinables formada durante los dos primeros años de exposición en las atmósferas rural y marina. Los ensayos fueron realizados en el “Laboratoire de Archéomatériaux et Prévision de l’Altération” (LAPA), de la CEA en Paris (Francia).

El análisis fue realizado en un equipo Renishaw Invia equipado con un láser doble de Nd: YAG (532 nm), bajo un microscopio con objetivo Leica x50/0.85 con el fin de enfocar el haz en un área de $3\mu\text{m}$ de diámetro. El láser es filtrado bajo $80\mu\text{W}$, dado que los productos de corrosión son muy sensibles al calor del láser. La resolución del espectro es menor que 2cm^{-1} y el tiempo de adquisición del espectro fue de 30s. Se realizaron líneas de barrido desde la parte más interna de la herrumbre, que está en contacto con el acero subyacente, hasta la parte más externa de la misma en contacto con la resina.

El análisis de los espectros fue realizado por comparación con referencias de espectros puros reportados en distintas publicaciones [173-175]. En la Tabla 11 observamos la posición de los picos de las fases presentes en los productos de corrosión de acuerdo a la bibliografía.

Tabla 11. Posición de los picos de las fases presentes en los productos de corrosión según la bibliografía [173-175].

Fase	Posición de los picos (cm ⁻¹)
	250 , 379, 525, 650 [175]
Lepidocrocita (γ -FeOOH)	166, 217, 251, 310, 350, 378, 529, 655, 713 [174] 245, 373, 493, 522, 650, 719 y 1303 [173]
	380 [175]
Goetita (α -FeOOH)	203, 244, 300, 387, 480, 552, 684 [174] 243, 299, 385, 479, 550, 685, 993, 1120 y 1255 [173] Radio entre 720/700 [175]
Akaganeita (β -FeOOH)	139, 308 , , 389, 499, 539, 609, 720 [174] 306, 538, 666 [174]
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	663 [173] Banda ancha y fuerte alrededor de los 700/710 [175]
Ferrihidrita (Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O)	700/716 [174]

Los espectros de referencia de fases puras (goetita, lepidocrocita, akaganeita, magnetita y ferrihidrita) presentan picos característicos (Figura 29). La ferrihidrita (Fe₅HO₈·4H₂O) es una fase poco cristalina compuesta de diferentes tipos de nanocristales y materiales desordenados [175].

Existen dos tipos de ferrihidrita: ferrihidrita de línea 2 y ferrihidrita de línea 6, ambas conocidas ya que contienen principalmente hierro octaédrico en la parte cristalizada. Estas fases, así como la feroxihita (δ' -FeOOH), no pueden ser fácilmente identificables por microscopía Raman en caso de una mezcla de fases debido a que sus espectros presentan bandas anchas entre los 540 y 810 cm⁻¹. Sin embargo, Neff y col. [175] observaron un factor evidente de discriminación entre los espectros de referencia para la feroxihita y la ferrihidrita, por la aparición de una banda principal a 670 cm⁻¹ y 710 cm⁻¹ respectivamente.

La magnetita presenta una forma típica con una intensidad de pico a 666 cm^{-1} [174, 175].

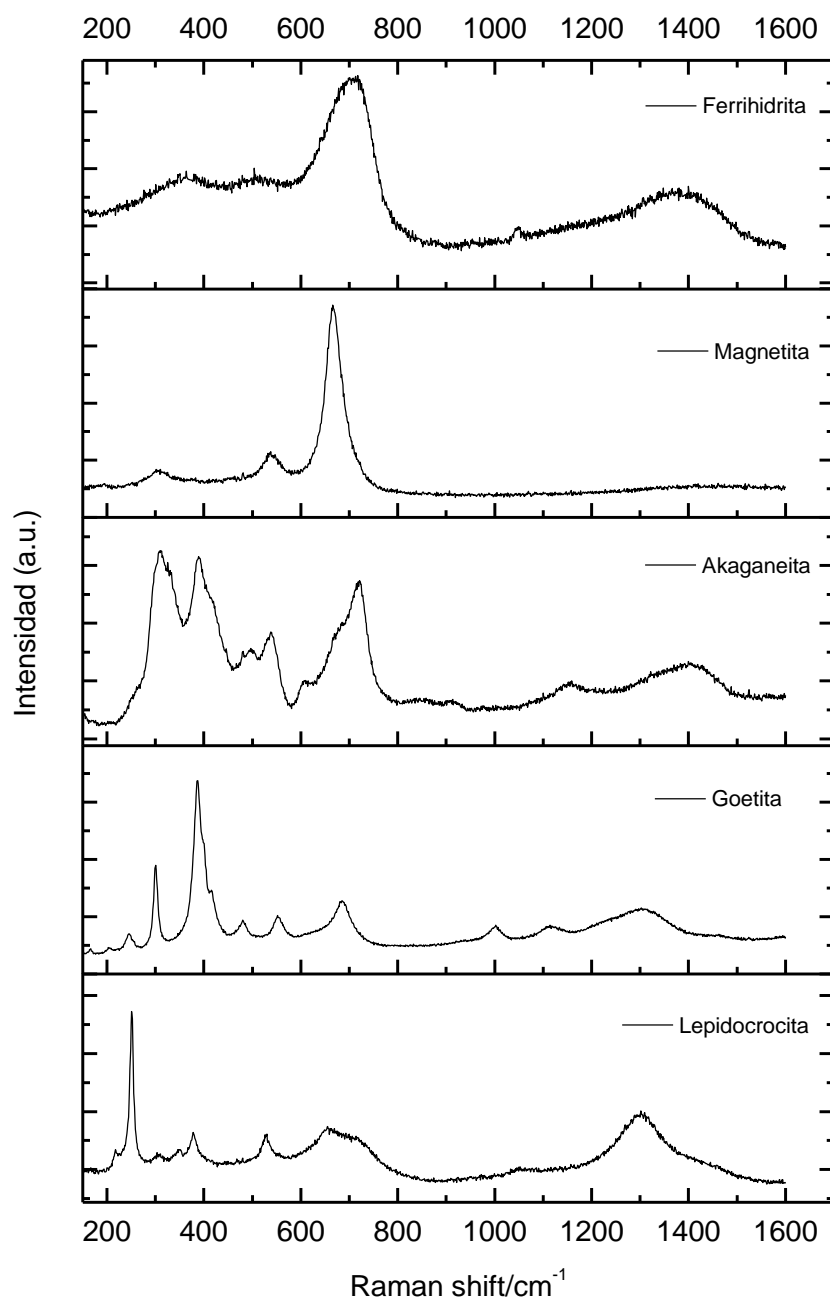


Figura 29. Espectros de referencia de fases puras, obtenidas a 532 nm, 80 μW [174].

La adquisición de miles de espectros Raman, de un modo sistemático y controlado por el ordenador mediante el movimiento motorizado del láser, permite la recogida

automática de espectros en una zona específica de la capa de productos de corrosión, pudiendo así realizar imágenes o mapas hiperespectrales de distribución de fases en el área analizada. La adquisición y el tratamiento de los mapas hiperespectrales se realizaron con el software WIRE 3.3 (Renishaw).

Teniendo en cuenta la superficie a analizar, inicialmente se define un número de puntos donde el láser se sitúa y adquiere el espectro. Para todos los mapas, el tiempo de adquisición de cada espectro en cada punto se fijó en 30s, con el fin de obtener espectros bien definidos. Generalmente para la elaboración de un mapa típico se requieren varias horas de adquisición.

Para la obtención de las imágenes o mapas hiperespectrales es necesario inicialmente un pre-tratamiento de los espectros Raman adquiridos; posteriormente se establecen diversos colores que se corresponden con las fases presentes. El resultado es la obtención de un mapa donde se utiliza la relación entre los colores, exhibiendo una fase contra las otras. De esta manera es posible obtener una imagen clara de cada distribución de fase en la capa de productos de corrosión. Hay que puntualizar que un color se establece para cada fase presente, pero aclaramos que la comparación de los matices entre cada mapa no significa la cantidad de fase.

3.6.4. Microscopía óptica (MO)

Para determinar la morfología (estratificación de la herrumbre, compactación, etc.) y el espesor de la capa de productos de corrosión formada sobre los aceros patinables expuestos durante dos y tres años en las diferentes atmósferas, secciones transversales de estos aceros fueron observadas mediante un microscopio óptico, con y sin luz polarizada, en un equipo Olympus BX51. Para ello se tomaron las imágenes más representativas.

3.6.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para realizar la caracterización morfológica y composicional de los aceros, seleccionados expuestos en los diferentes ambientes se ha utilizado microscopía electrónica de barrido (**MEB**) en un equipo LEO 120, Cambridge Instruments, con voltaje de aceleración de 15kV, y un modelo MEB HITACHI S-4800 con filamento de emisión de campo tipo cátodo frío, equipado con detectores de electrones secundarios,

electrones retrodispersados y electrones transmitidos, así como de un sistema de microanálisis por dispersión de energía Oxford Inca, cámara de infrarrojos y 5 ejes motorizados. El equipo disponía de un sistema de alto vacío limpio con sistema anticontaminación de la muestra y resoluciones teóricas de 1,0 nm (15 KV) y 1.4 nm (1 Kv).

La detección de elementos endógenos y exógenos fue realizada mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva, **EED** (software SAMx IDFix), acoplada al MEB, La cuantificación de los elementos, incluyendo el oxígeno, fue realizada con un detector de Si (Li) equipado con una lámina delgada de berilio, permitiendo una precisión de 2% en peso para los principales elementos.

3.7. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA UNIÓN SOLDADA

Es importante desde el punto de vista de la corrosión conocer las características electroquímicas de la unión soldada.

Respecto al metal aportado se prepararon probetas de ensayo mediante la aplicación de cordones de soldadura realizados en varias capas sobre la base de un acero al carbono comercial, utilizando los electrodos de BN y AN respectivamente. Posteriormente se procedió a cortar dichos cordones, obteniendo probetas exclusivamente del metal de aportación, de tamaño 1,5 x 2,5 cm. Estas probetas fueron desbastadas con papel de lija de SiC de grado 600 y posteriormente fueron sometidas a un proceso de limpieza con etanol y secado con aire caliente forzado.

Por otro lado, en las uniones soldadas realizadas sobre los aceros patinables, con los cordones de soldadura designados como BN y AN, se procedió a rectificar el sobreespesor del cordón de soldadura para obtener una superficie uniforme que permitiera la comparación de la zona fundida y el material base (Figura 30).

Las probetas, una vez rectificadas y cortadas en tiras de dimensiones de 10 x 1,5 x 3 mm, fueron desbastadas con papel de lija de SiC de grado 600 y posteriormente sometidas a un proceso de limpieza en baño de ultrasonidos, sumergiéndolas de forma consecutiva en acetona y etanol durante un minuto de duración en cada uno de los

ciclos. Al finalizar la limpieza las probetas se secaron inmediatamente con aire caliente forzado y se guardaron en bolsas de polietileno, que se almacenaron en desecadores hasta su utilización.

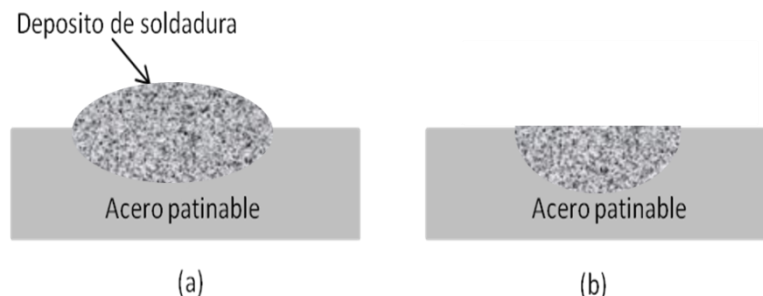


Figura 30. Probeta con depósitos de soldadura: sin rectificar (a) y rectificada (b).

La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante la Sonda Kelvin de Barrido (SKP) que constituye una técnica de no contacto que permite medir la “función de trabajo” en un punto determinado [176]. Ésta se puede definir como el trabajo mínimo requerido para extraer un electrón desde el nivel de Fermi hasta el infinito, de una fase conductora a través de una superficie. Bajo ciertas condiciones, la función de trabajo puede asociarse al potencial de electrodo y, por tanto, mediante un calibrado adecuado, es posible medir el potencial de corrosión local en una superficie.

La SKP presenta dos ventajas importantes con respecto a las técnicas electroquímicas convencionales. Una de ellas, es la posibilidad de medir potenciales de corrosión a través de medios dieléctricos de resistencia infinita, así como la ausencia de un electrolito de resistencia finita entre la muestra y el electrodo de referencia. La Figura 31 muestra la SKP utilizada.

Con este equipo se puede medir la diferencia de la función de trabajo entre la muestra conductora y la sonda vibratoria a través de una punta de NiCr. Mediante un barrido de la superficie, esta técnica permite obtener mapas del potencial de corrosión.

Para obtener estos mapas del potencial de corrosión es necesario la calibración de la SKP, la cual es posible por la relación lineal existente entre la diferencia de la función de trabajo con el potencial electroquímico de metales expuestos en ambientes húmedos [177, 178].

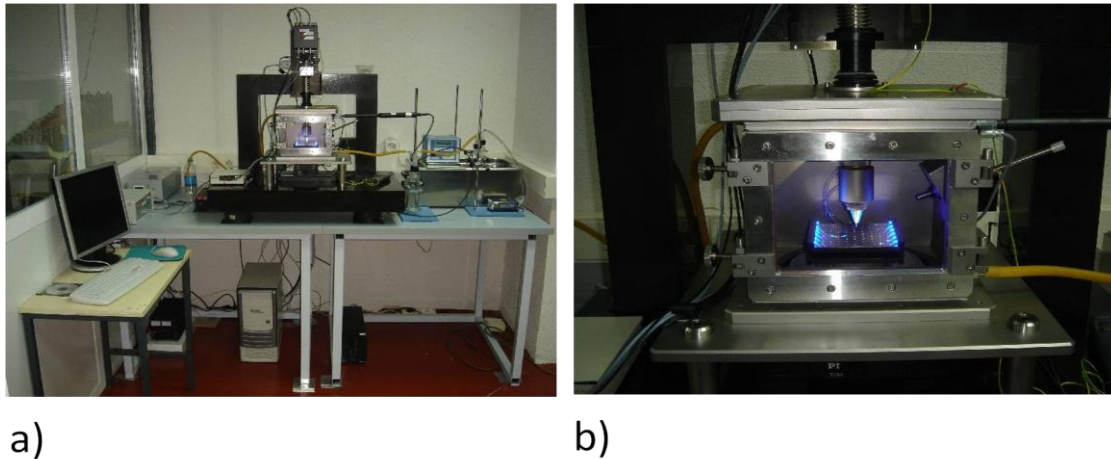


Figura 31. Sonda Kelvin de Barrido: imagen general (a) y cámara de medida (b).

La posibilidad de realizar mapas de potencial de corrosión de un área determinada, resulta ser muy útil para observar la presencia de zonas activas (con bajos potenciales de corrosión), relacionándose la actividad de estas zonas anódicas con la posible protección que una herrumbre ofrece al sustrato, observar las diferencias de potencial producidas en el cordón de soldadura con composición química diferente al metal base, efecto de la existencia de zonas afectadas térmicamente, etc.

Las medidas de SKP en las probetas de aceros patinables con unión soldada se realizaron con un equipo de Sonda Kelvin con control de altura (SKP-HR). Para realizar el calibrado se utilizó una solución de Cu/CuSO_4 saturado. Las medidas inicialmente se llevaron a cabo en un ambiente húmedo (100% HR) y posteriormente mediante la activación de la superficie con NaCl 0.1M durante 10s.

3.8. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES

3.8.1. Caracterización Microestructural

3.8.1.1. Acero Base

El análisis microestructural realizado a los diferentes tipos de acero patinable se llevó a cabo mediante toma representativa de ellos; y observación microscópica de la superficie y corte transversal. Las muestras metalográficas se prepararon inicialmente mediante un

desbaste progresivo con papel de lija de SiC hasta grado 1600, luego pulido a espejo con pasta de diamante de 3 y 1 μm de tamaño de partícula, y por último un ataque químico por inmersión durante 30 segundos en una disolución de Nital al 2 % (98 % etanol y 2% HNO_3), deteniendo el ataque con chorro de agua fría, arrastre de la misma con etanol y secado con aire caliente forzado. Los análisis se llevaron a cabo en un microscopio óptico marca OLYMPUS, modelo PME 3, equipado con ocular micrométrico.

Para obtener detalles de la microestructura formada en estos aceros modificada por el proceso de soldadura se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con un microscopio electrónico modelo JEOL JSM6500f con resoluciones teóricas de 1,5 nm (15 Kv) y 5 nm (1Kv).

La determinación micrográfica del tamaño de grano aparente de los aceros patinables fabricados se realizó mediante comparación con imágenes tipo, de acuerdo a la norma UNE- EN ISO 643:2003[179]. La comparación sobre una retícula (o sobre una foto micrográfica) se realiza con una serie de imágenes tipo o de transparencias superpuestas definidas en la Norma ASTM E112 y el resultado se indica con un número o índice G (índice equivalente del tamaño de grano). Las imágenes tipo a 100 aumentos están enumeradas desde 00 a 10, de manera que su número sea igual al índice G. Así, la determinación se realizó por comparación de la imagen tipo con el tamaño de grano más próximo al de los campos examinados de la muestra a analizar.

3.8.1.2. Unión soldada

En las probetas con los cordones de soldadura depositados se realizó un *análisis metalográfico* en una muestra representativa de ellas, a través de un corte transversal, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior. Se realizaron inicialmente macrofotografías de los distintos aceros soldados observando mediante ataque químico las diferentes zonas constitutivas de la unión soldada, que se manifiestan en microestructuras diferentes [180]. Posteriormente se realizó un análisis microestructural de cada zona producida por el proceso de soldadura. Igualmente se determinó el *tamaño de grano* en las diferentes zonas afectadas por el proceso de soldadura.

3.8.2. Caracterización Mecánica

3.8.2.1. Acero base

El comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta del material (es decir su deformación). Algunas de las propiedades mecánicas más importantes consideradas en el diseño estructural son la resistencia mecánica, la dureza y la ductilidad.

Las propiedades mecánicas de los materiales se determinan realizando ensayos cuidadosos de laboratorio que reproducen hasta donde sea posible las condiciones de servicio. Los factores que deben considerarse son la naturaleza de la carga aplicada y su duración, así como las condiciones del medio [139].

Al ser los aceros patinables utilizados como material estructural es necesario conocer sus propiedades mecánicas que se determinan mediante diferentes ensayos, entre ellos, la resistencia a la tracción y la dureza.

a. Ensayo de tracción

En este ensayo se deforma una probeta hasta la rotura, mediante la aplicación de una carga de tracción que aumenta gradualmente y que es aplicada uniaxialmente a lo largo del eje de la probeta. En la Figura 32 se ilustra una probeta de ensayo indicando las dimensiones iniciales más importantes.

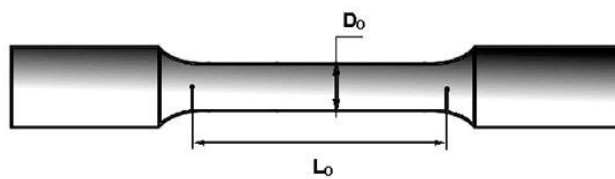


Figura 32. Probeta de tracción. D_0 : diámetro inicial y L_0 : longitud inicial de prueba.

La sección de la probeta puede ser circular o rectangular. La Figura 33, muestra el esquema del equipo utilizado para realizar los ensayos de tracción [139].

En este ensayo se fijan los extremos de la probeta en las mordazas de la máquina de ensayos. Ésta se diseña para alargar la probeta a una velocidad constante y se mide

continúa y simultáneamente la carga instantánea aplicada (mediante la celda de carga) y el alargamiento resultante (mediante el extensómetro). La deformación está confinada en la región más estrecha central de la probeta (L_0), la cual tiene una sección uniforme a lo largo de su longitud [139] (ver Figura 32).

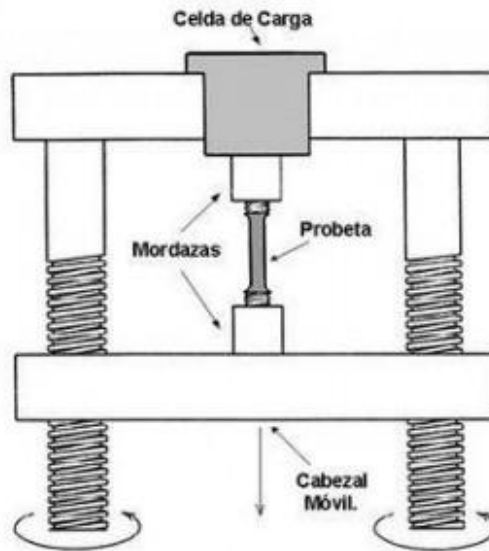


Figura 33. Esquema del aparato utilizado para realizar los ensayos de tracción.

Los ensayos se llevaron a cabo en un equipo de ensayos electromecánicos de 100kN, marca MicroTest Modelo EM2/100/FR, aplicándose una velocidad de desplazamiento del travesaño de 0,9 mm/min hasta alcanzar el límite elástico, y posteriormente aumentada hasta 2 mm/min, según la norma UNE-EN ISO 6892-1 2010 [181].

Se han realizado tres ensayos de tracción a cada uno de los 14 aceros patinables fabricados. Tres han sido las propiedades mecánicas determinadas: a) límite elástico, b) tensión máxima y c) alargamiento. El límite elástico fue obtenido a partir del diagrama tensión-deformación, adoptando el criterio convencional de la tensión a partir de la cual el material experimenta una deformación plástica del 0,2 %. El alargamiento fue determinado por medio de la longitud calibrada, $L=25$ mm, y a través de un extensómetro cuya longitud base era de 10 mm.

b. Ensayo de dureza

Este ensayo proporciona un valor de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada. A lo largo de los años se han ido desarrollando técnicas cuantitativas

de dureza que se basan en un pequeño penetrador (indentador de bola o pirámide) que es forzado a penetrar en la superficie del material a ensayar en condiciones controladas de carga y velocidad de aplicación de la carga. En estos ensayos se mide la profundidad o tamaño de la huella resultante, la cual se relaciona con un número de dureza, de tal forma que cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella, y menor es el número de dureza [139].

Nuestros ensayos se llevaron a cabo en un Durómetro Vickers marca Zwick modelo 3203, bajo la norma UNE-EN ISO 6507-1:2006 [182].

En este ensayo, un penetrador de diamante de geometría piramidal es forzado sobre la superficie de la muestra, aplicando una carga de 500g. Posteriormente la huella resultante es observada en el microscopio, midiendo sus diagonales y convirtiéndose en un número de dureza designada por HV [139] .

3.8.2.2. Unión soldada

El proceso de soldeo conduce a que se generen microestructuras diferentes, y por lo tanto valores de durezas diferentes. Se determinaron las propiedades mecánicas de los aceros soldados.

3.8.2.3. Metal de Aportación

También se realizaron los ensayos de *dureza Vickers* y de *Resistencia a la Tracción* del metal de aportación.

3.9. CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE LA UNIÓN SOLDADA

Las probetas de los aceros patinables con unión soldada fueron expuestas en distintos tipos de ambientes: rural (El Pardo), urbano (Madrid), Industrial (Avilés) y marino (Cabo Vilano 1 y Cabo Vilano 2) (Ver apartado 3.3.1).

Las probetas fueron expuestas durante 1 año, evaluándose periódicamente de un modo visual además de la formación de herrumbre, aspectos tales como la coloración y textura de las patinas formadas. La Figura 34 muestra, como ejemplo el aspecto, de las probetas una vez expuestas en el ambiente industrial de Avilés, Asturias.

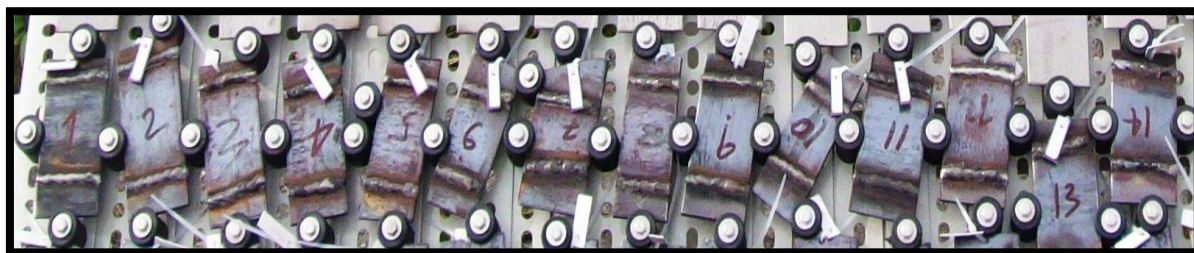


Figura 34. Probetas con unión soldada expuestas en el ambiente industrial de Avilés, Asturias.

4. RESULTADOS

4.1. ENSAYOS ATMOSFÉRICOS

4.1.1. Corrosión (pérdida de masa)

En este apartado presentamos los resultados de velocidad de corrosión de los 14 aceros patinables (ver Tabla 5) expuestos durante 1, 2 y 2,83 años en cada estación atmosférica. La razón de anticipar a 2,83 años la retirada prevista correspondiente a tres años de exposición se debe al acto de vandalismo ocurrido en la estación de Cabo Vilano 2, por el que se produjo la pérdida de la estación de ensayos después de haber retirado las series de probetas correspondientes a 1 y 2 años de exposición. Por temor a que le ocurriera lo mismo a la estación de Cabo Vilano 1, se decidió retirar a 2,83 años la serie de probetas correspondientes a tres años de exposición, y a ese mismo tiempo se retiró esa serie de probetas en las restantes estaciones de ensayo. No obstante, por homogeneidad en la redacción de esta Memoria se señala que las retiradas de probetas fueron realizadas al cabo de 1, 2 y 3 años de exposición.

En las Figuras 35 a 40 se exponen las pérdidas de masa obtenidas para los distintos aceros (agrupados en función de los elementos aleantes) en las distintas atmósferas, después de 2 y 3 años de exposición.

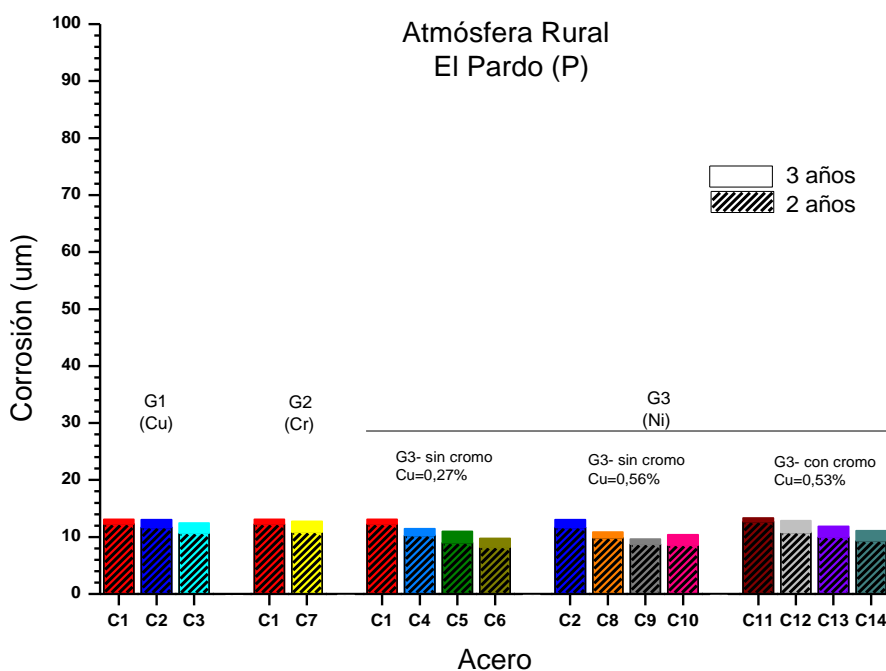


Figura 35. Variación de la corrosión (µm) con el tiempo de los 14 aceros patinables expuestos durante 2 y 3 años en el ambiente rural del Pardo (P).

Paralelamente a la realización de los ensayos atmosféricos se hicieron tomas periódicas de datos ambientales y de corrosión para caracterizar las distintas atmósferas durante todo el periodo de exposición. En el anexo A se exponen los resultados obtenidos.

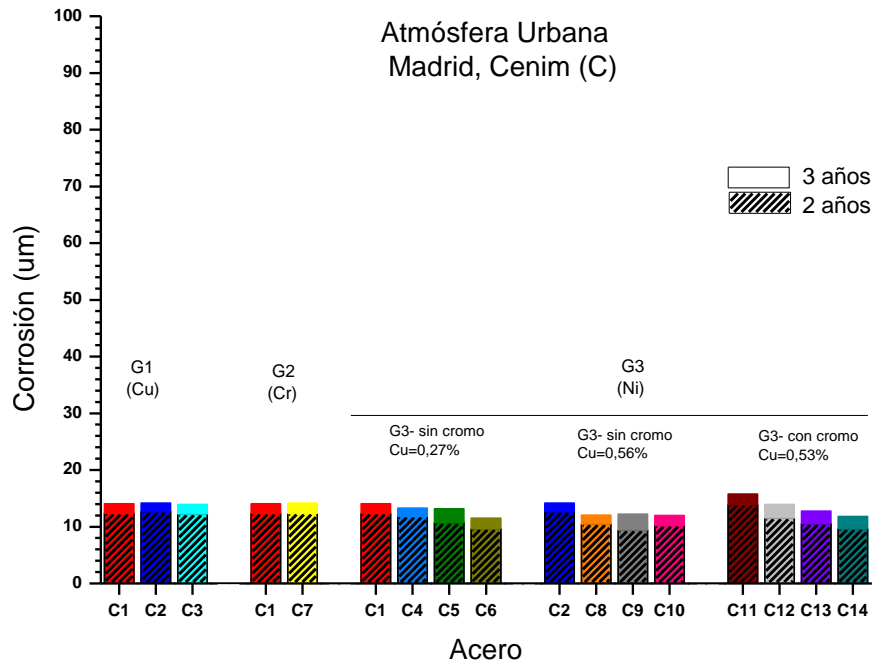


Figura 36. Variación de la corrosión (µm) con el tiempo de los 14 aceros patinables expuestos durante 2 y 3 años en el ambiente urbano del CENIM, Madrid (C).

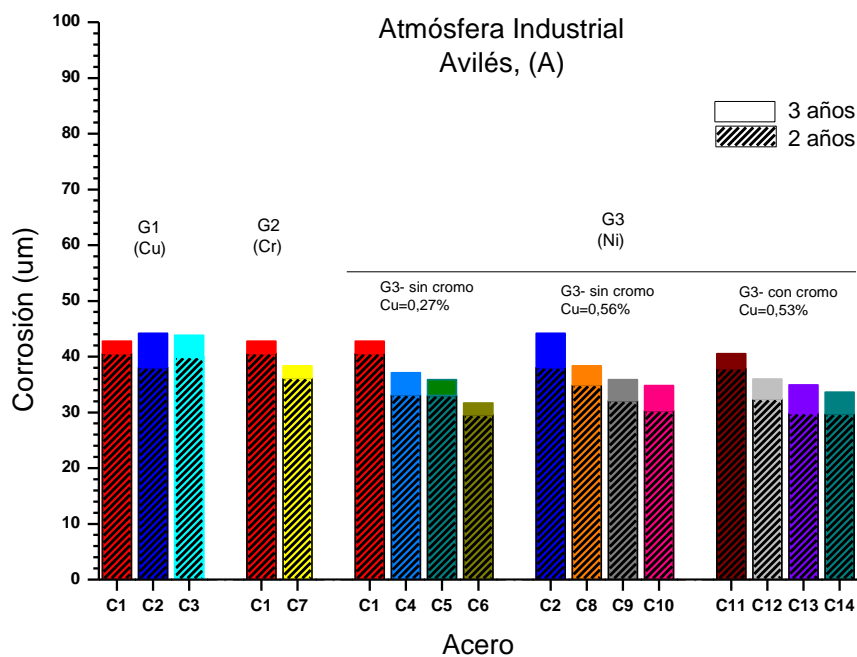


Figura 37. Variación de la corrosión (µm) con el tiempo de los 14 aceros patinables expuestos durante 2 y 3 años en el ambiente industrial de Avilés (A).

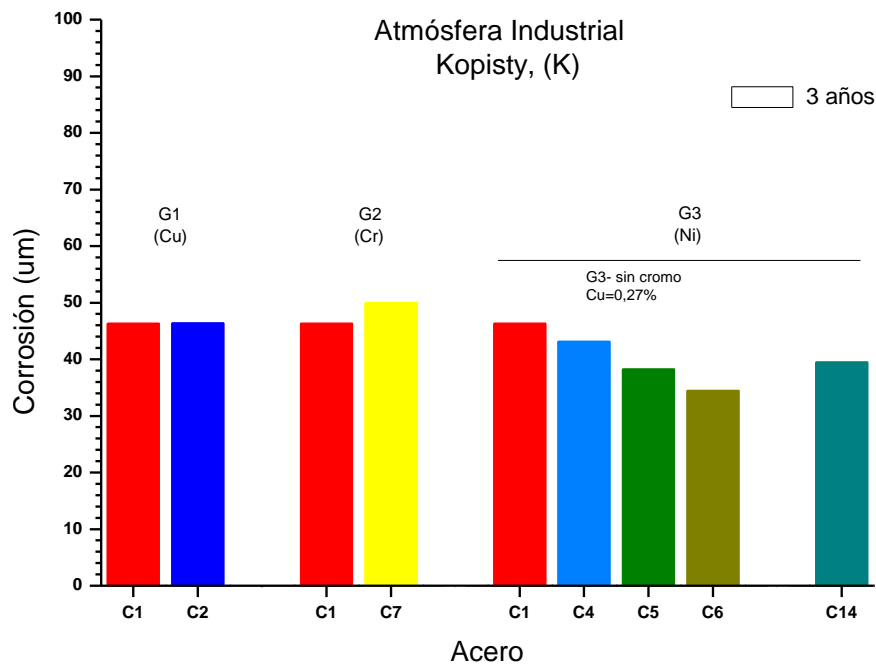


Figura 38. Variación de la corrosión (µm) con el tiempo de los aceros patinables expuestos durante 3 años en el ambiente industrial de Kopisty (K).

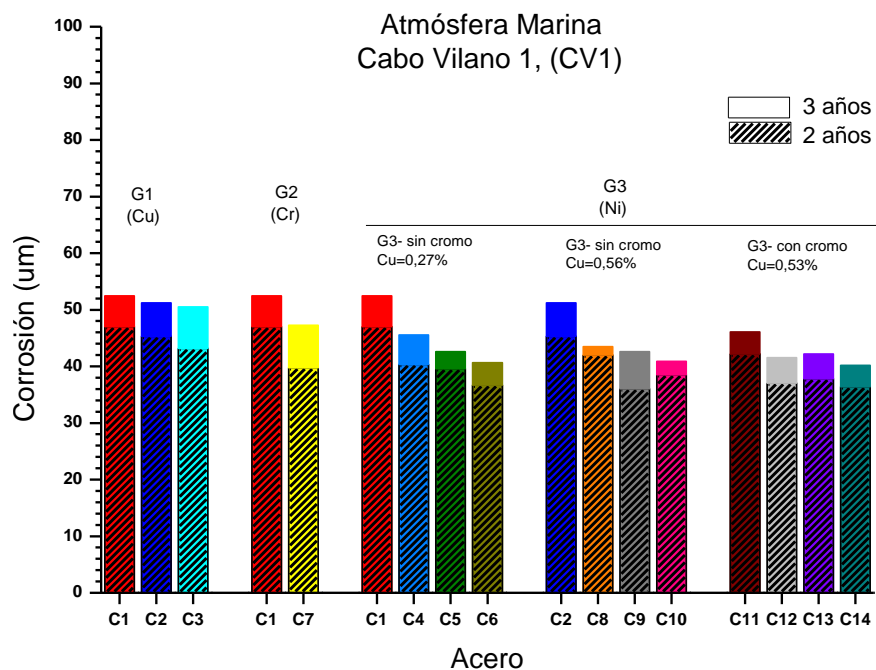


Figura 39. Variación de la corrosión (µm) con el tiempo de los 14 aceros patinables expuestos durante 2 y 3 años en el ambiente marino de Cabo Vilano 1 (CV1).

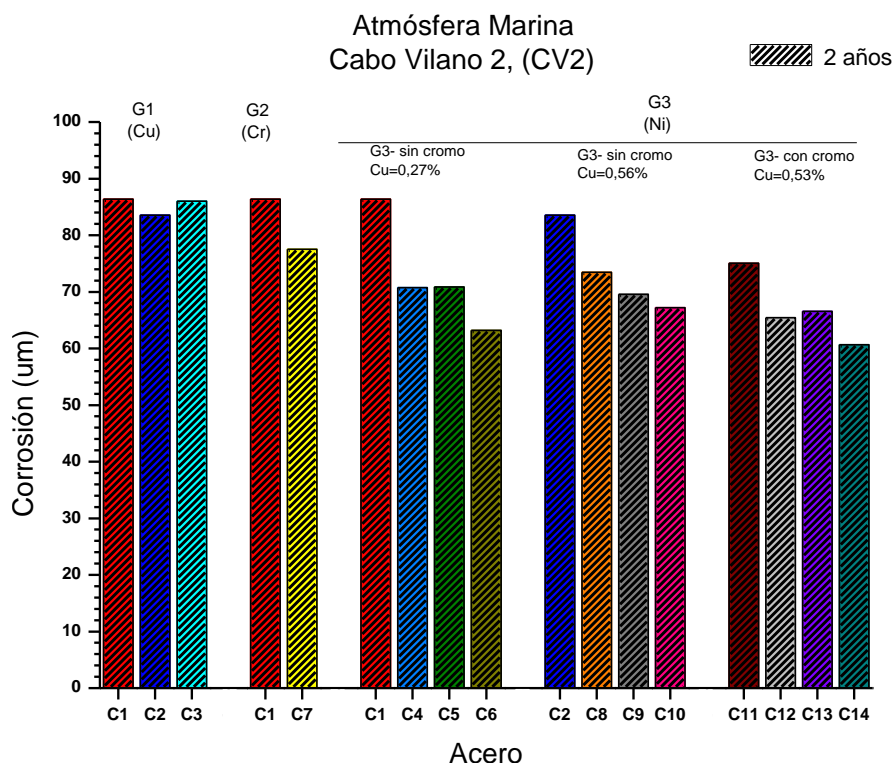


Figura 40. Variación de la corrosión (μm) con el tiempo de los 14 aceros patinables expuestos durante 2 años en el ambiente marino de Cabo Vilano 2 (CV2).

En las Figura 35 y 36 se exponen los datos de corrosión correspondientes a los ambientes rural y urbano. No se observan apenas diferencias entre ambos ambientes.

Las Figuras 37 y 38 muestran los datos obtenidos en las atmósferas industriales. Se observa una mayor corrosividad de estos ambientes con relación a las atmósferas rural y urbana.

Por último, en las Figuras 39 y 40 se muestra la información obtenida en las atmósferas marinas de Cabo Vilano 1 y Cabo Vilano 2 donde se observan las mayores tasas de corrosión, superiores en Cabo Vilano 2 por su mayor salinidad atmosférica.

La Figura 40 solamente presenta los datos correspondientes a dos años de exposición debido a que esta estación atmosférica sufrió actos vandálicos produciéndose la pérdida de todas las probetas de ensayo.

Así pues, las velocidades de corrosión se incrementan a medida que la agresividad del ambiente es más acusada. Se establece el siguiente orden creciente en corrosividad, análogo al obtenido por Díaz [108] con los datos obtenidos a 1 año de exposición:

Rural (P) \leq Urbano (C) $<$ Industrial (A) \leq Kopisty (K) $<$ Cabo Vilano 1 $<$ Cabo Vilano 2

Por otro lado, se observa que el comportamiento relativo de resistencia a la corrosión de los 14 aceros se mantiene en los diferentes ambientes, pudiéndose establecer el siguiente orden creciente en velocidad de corrosión:

Efecto del cobre (sin cromo): C3 $<$ C2 $<$ C1

Efecto del cobre (Cr= 0,50%): C7 $<$ C11

Efecto del cromo: C7 $<$ C1

Efecto del níquel (Cu= 0,27%): C6 $<$ C5 $<$ C4

Efecto del níquel (Cu=0,56%): C10 $<$ C9 $<$ C8

Efecto del níquel (Cu= 0,52%, Cr=0,50%): C14 $<$ C13 $<$ C12

Los aceros que presentan las menores velocidades de corrosión corresponden a los aceros C6, C10 y C14 (mayor contenido en níquel, 2,83%, 2,92% y 2,38% respectivamente) en todos los ambientes de exposición. Los aumentos progresivos en la concentración de Ni, (aceros C4, C5 y C6), (aceros C8, C9 y C10), aceros (C12, C13 y C14), implican una disminución progresiva de la velocidad de corrosión en todos los ambientes. Si comparamos los resultados obtenidos de los aceros (C4, C5 y C6) con los aceros (C8, C9, C10), o (C12, C13, C14), podemos observar que hay mínimas diferencias entre ellos al producirse un aumento en la concentración de Cu de 0,27 a 0,56% o de Cr de 0,08% a 0,5%.

Los aceros C1, C2 y C3, únicamente aleados con cobre con contenidos de 0,29%, 0,57% y 1,06% respectivamente, muestran los valores más altos de velocidad de corrosión en todos los ambientes de exposición comparados con los restantes aceros patinables, suponiendo poco efecto benéfico el de este elemento en cuanto a resistencia a la corrosión. Dentro de este grupo, un aumento del contenido en cobre del 0,29% (acero C1) al 1,06% (acero C3) no supone grandes diferencias en la velocidad de corrosión. Asimismo, un aumento en la concentración de Cu en los aceros patinables C7 y C11 (0,26% a 0,54% Cu), manteniendo una concentración alta de Cr (0,50%), tampoco muestra diferencias significativas entre las velocidades de corrosión obtenidas.

En cuanto al cromo (aceros C1 y C7) no se observa una reducción importante en la velocidad de corrosión al pasar de 0,08% a 0,50% en Cr. Hay que destacar el efecto negativo de la adición del cromo en el ambiente industrial de Kopisty, similar al obtenido en la atmósfera simulada industrial, teniendo ambos, coeficientes de reducción de -9,1%. No es extraño este comportamiento apuntado respetivas veces en la bibliografía [67] y atribuido a la acidez de la capa acuosa depositada sobre el metal en este ambiente [88].

Resumiendo, las tasas de corrosión presentan las siguientes características:

a) Son mayores conforme mayor es la contaminación de la atmósfera

Rurales~ Urbanas < Industriales < Marinas

b) El comportamiento relativo de los diferentes aceros se mantiene en los distintos ambientes

Efecto del cobre (sin cromo): C3 < C2 < C1

Efecto del cobre (Cr= 0,50%): C7 < C11

Efecto del cromo: C7 < C1

Efecto del níquel (Cu= 0,27%): C6 < C5 < C4

Efecto del níquel (Cu=0,56%): C10 < C9 < C8

Efecto del níquel (Cu= 0,52%, Cr=0,50%): C14 < C13 < C12

c) Las menores velocidades de corrosión se presentan en los aceros aleados con níquel, menor conforme mayor es el contenido en este elemento (1 a 3%).

d) Aumentos en el contenido en cobre (del 0,29% al 1,06%) o en cromo (del 0,08% al 0,50%) no tienen gran influencia a efectos prácticos sobre el grado de corrosión.

En el apartado de discusión de resultados se comenta la evolución de la velocidad de corrosión de los distintos aceros con el tiempo de exposición.

4.1.2. Coloración, textura y espesor de las herrumbres

La Figura 41 muestra el aspecto superficial de las patinas formadas durante los 3 años de exposición en las diferentes estaciones atmosféricas: rural (El Pardo), urbana (Cenim), industrial (Avilés y Kopisty) y marina (Cabo Vilano 1).

Al resultar excesivo el número de aceros fabricados fue necesario hacer en ocasiones una selección de ellos a la hora de realizar determinados estudios. La Tabla 12 muestra los 7 aceros seleccionados (aceros C1, C2, C4, C5, C6, C7, y C14) que permiten el estudio de los efectos de los distintos elementos aleantes (Cu, Cr y Ni).

Tabla 12. Aceros seleccionados que permiten el estudio de los efectos de los distintos elementos aleantes.

<i>Acero</i>	<i>% Cu</i>	<i>% Ni</i>	<i>% Cr</i>	<i>Efectos</i>
C1	0,29	0,12	0,08	
C2	0,57	0,11	0,09	
C4	0,27	0,92	0,07	
C5	0,27	1,69	0,07	
C6	0,28	2,83	0,08	
C7	0,26	0,12	0,50	
C14	0,50	2,38	0,46	


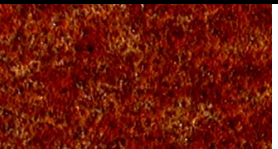

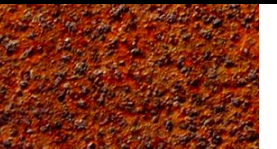
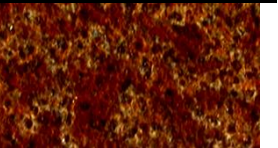
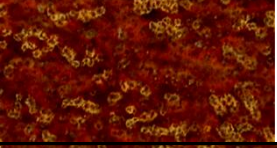
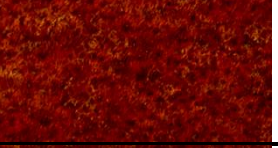

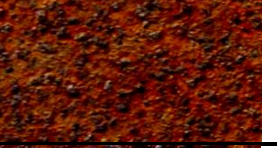
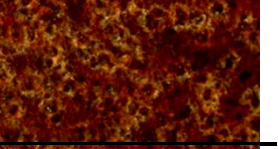
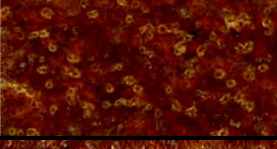
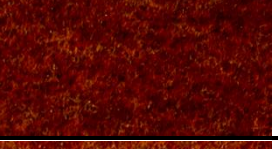

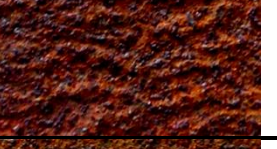
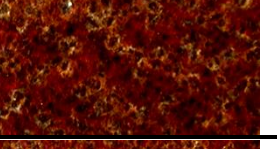
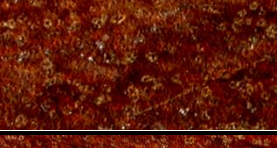
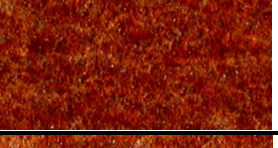
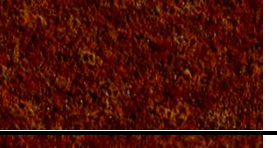
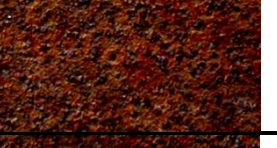
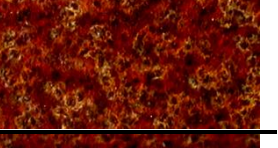
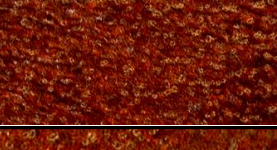
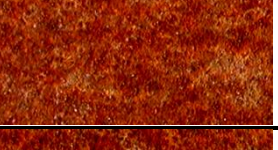
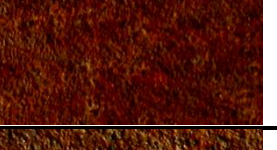
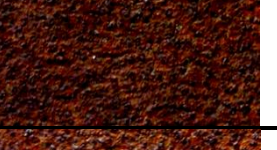
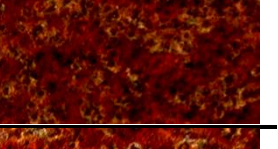
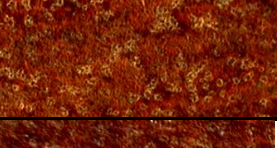
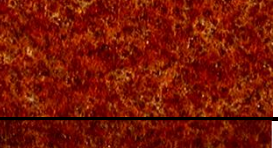
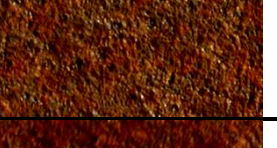
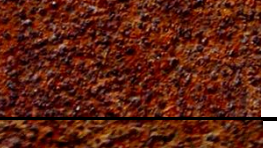
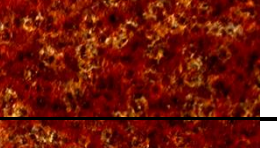

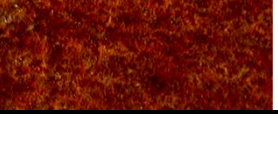


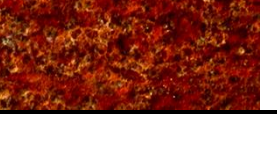
Acero	Rural (P)	Urbana (C)	Industrial (A)	Industrial (K)	Marina (CV1)
C1					
C2					
C4					
C5					
C6					
C7					
C14					

Figura 41. Coloración y textura de las patinas formadas sobre los aceros en las diferentes estaciones de ensayo después de tres años de exposición.

En la Figura 41 se observa que el color de la herrumbre varía con el grado de agresividad del ambiente. Así, se observan colores de herrumbre o pátinas más claras en los ambientes menos agresivos, atmósferas rural y urbana, y pátinas más oscuras en los ambientes más agresivos, atmósferas industrial y marina.

Por otro lado, se observa cierta tendencia en la coloración de las pátinas formadas sobre los distintos aceros en función de su composición: pátinas o herrumbres más oscuras cuanto mayor es la resistencia a la corrosión del acero, es decir, cuanto mayor es el contenido de Ni en la composición, hecho que se hace más evidente en las atmósferas industriales de Avilés y Kopisty (comparar aceros C4, C5 y C6 y C14 con los restantes aceros).

Respecto a las texturas de las pátinas se aprecian también diferencias entre los distintos ambientes de exposición. Se observan pátinas con texturas más lisas (aspecto más homogéneo y granulometría más fina) en las atmósferas rural y urbana, mientras que en las atmósferas industrial y marina se observan texturas más rugosas, con aspecto más heterogéneo y granulometría más grosera conforme avanza el grado de corrosividad del ambiente.

En la Figura 42 se observa claramente el aspecto superficial más heterogéneo y granulometría más grosera de distintos aceros en la atmósfera más agresiva de Cabo Vilano 2, mayor conforme mayor es el tiempo de exposición. Para esta atmósfera solo se disponen de datos hasta dos años de exposición, debido a que la estación de corrosión sufrió actos vandálicos, como se comentó anteriormente.

Se realizaron asimismo numerosas medidas del espesor de la capa de productos de corrosión formada en los aceros expuestos durante dos años en los diferentes ambientes. La Figura 43 muestra un gráfico que presenta la relación lineal existente entre la velocidad de corrosión y el espesor de la capa de herrumbre para distintos aceros, siendo mayor ambos a medida que aumenta la agresividad del ambiente.

En cada ambiente los aceros que poseen altas concentraciones de Ni en su composición (aceros C6 y C14) poseen las menores velocidades de corrosión y por ende menor espesor de la capa de herrumbre. Por el contrario, el acero C1 (acero base) muestra mayores espesores de herrumbre y mayores velocidades de corrosión, independientemente del ambiente.

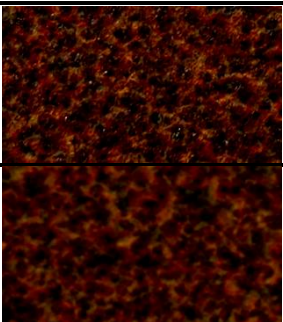
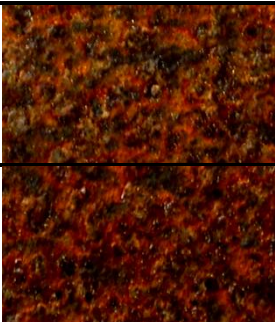
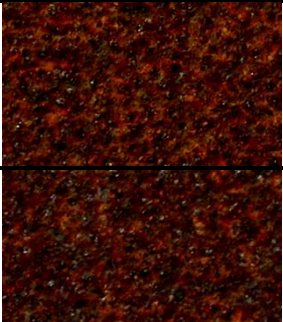
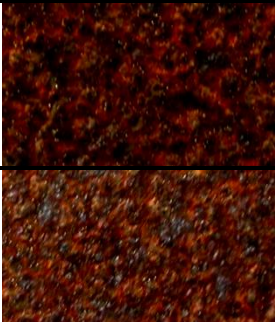
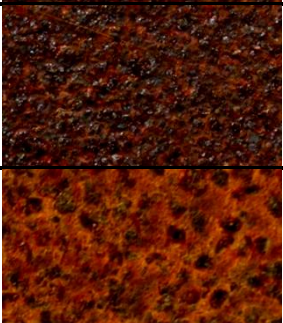
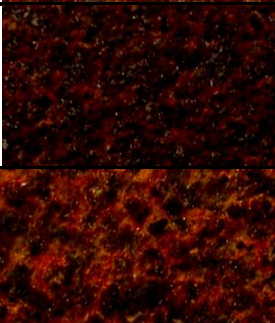

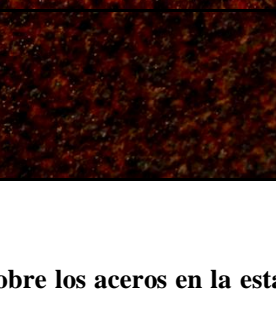


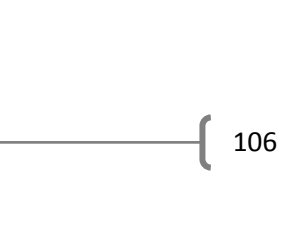

Acero	Cabo Vilano 2 (1 año)	Cabo Vilano 2 (2 años)
C1		
C2		
C4		
C5		
C6		
C7		
C14		

Figura 42. Coloración y textura de las patinas formadas sobre los aceros en la estación marina de Cabo Vilano 2 después de 1 y 2 años de exposición.

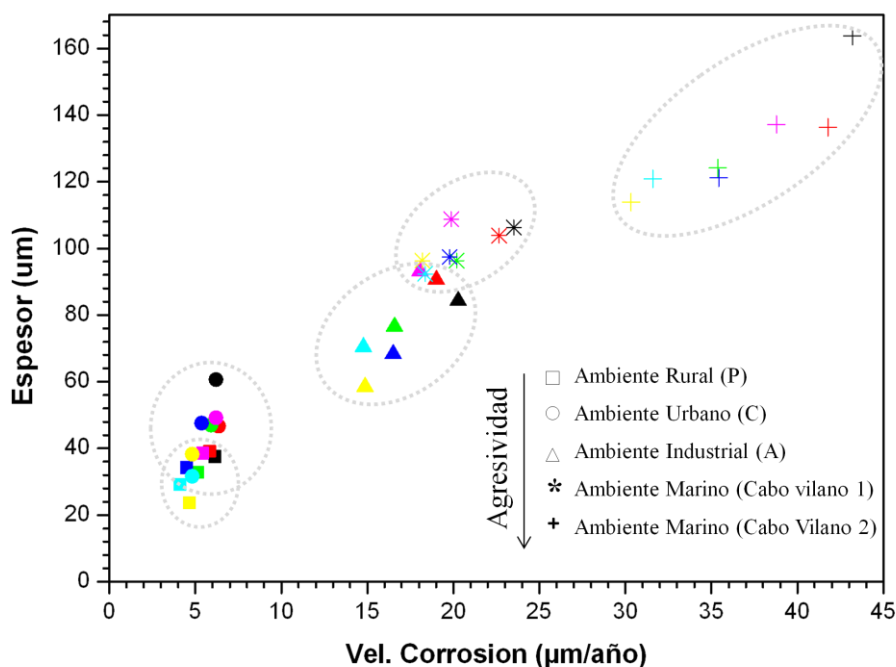


Figura 43. Relación entre la velocidad de corrosión de los aceros y el espesor de las herrumbres formadas durante 2 años en los diferentes ambientes. C1 (negro); C2 (rojo); C4 (verde), C5 (azul oscuro); C6 (Azul claro); C7 (Fucsia) y C14 (amarillo).

4.1.3. Naturaleza de los productos de corrosión

Se expone la caracterización realizada de las fases presentes en las capas de productos de corrosión formadas sobre los aceros seleccionados expuestos durante 3 años en el ambiente rural (P), ambiente industrial (K) y ambiente marino de Cabo Vilano 1 (CV1).

Se consideran solamente los aceros seleccionados C1, C2, C4, C5, C6, C7 y C14 expuestos en los ambientes descritos anteriormente. De las atmósferas menos agresivas, solo hacemos referencia a la naturaleza de los productos de corrosión existentes en la herrumbre generada en el ambiente rural de El Pardo, dado que la categoría de corrosividad del ambiente urbano (C) es igual a la del ambiente rural (P) y los productos de corrosión existentes en la herrumbre formada sobre los aceros expuestos en las atmósferas rural y urbana no son muy diferentes.

En cuanto al ambiente industrial solo haremos referencia a Kopisty (K), dado que esta atmósfera presenta mayor contenido de SO_2 , si bien será destacado también algún hecho notable acaecido en la atmósfera industrial de Avilés (A).

Por último, respecto al ambiente marino solo haremos referencia al ambiente CV1, si bien será destacado también algún hecho notable acerca de los productos de corrosión formados en la atmósfera CV2.

➤ DRX

Atmósfera rural (P)

En la Figura 44 se observa que todos los difractogramas obtenidos para las herrumbres de los aceros C1, C2, C4, C5, C6, C7 y C14 revelan la presencia de oxihidróxidos, lepidocrocita (γ -FeOOH) y goetita (α -FeOOH), así como los picos de difracción de un óxido de hierro, tal como magnetita (Fe_3O_4) o maghemita (γ - Fe_2O_3), que presentan una intensidad relativamente baja.

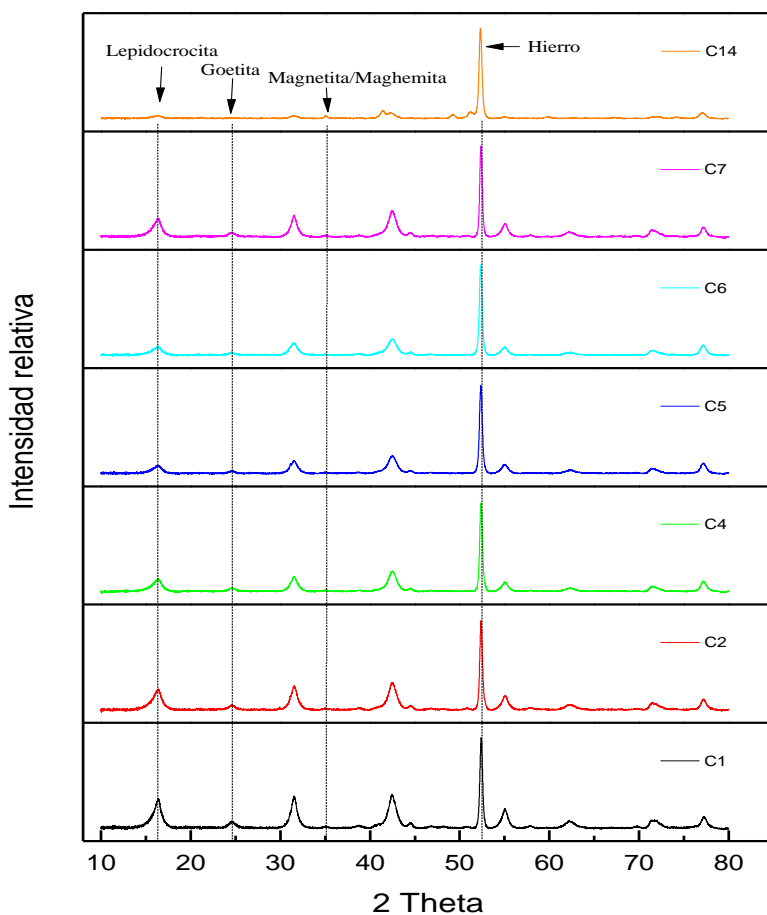


Figura 44. Difractogramas de rayos X de los productos de corrosión formados sobre los aceros después de 3 años de exposición en la atmósfera rural de El Pardo.

Se observa que los difractogramas de las herrumbres formadas sobre los aceros con alto contenido en Ni (aceros C6 y C14) experimentan un descenso general en intensidad con respecto a aquellos donde el Ni está en cantidades residuales ($\approx 0,10\%$). Sin embargo, y de forma específica, es el máximo de difracción atribuido a la fase lepidocrocita el que sufre el mayor descenso relativo en intensidad. Por tanto, de forma cualitativa, se puede indicar que el elemento aleante Ni aumenta la relación de goetita/lepidocrocita en la herrumbre formada, siendo mayor este efecto cuanto mayor es el contenido de Ni en el acero.

Se ha realizado mediante el método RIR (Relative Intensity Ratio), utilizando para ello la relación de intensidad relativa (I/I_c) de las fichas de los patrones de difracción en polvo (PDF), un análisis semicuantitativo del óxido de hierro y los oxihidróxidos de hierro presentes en los productos de corrosión (Figura 45).

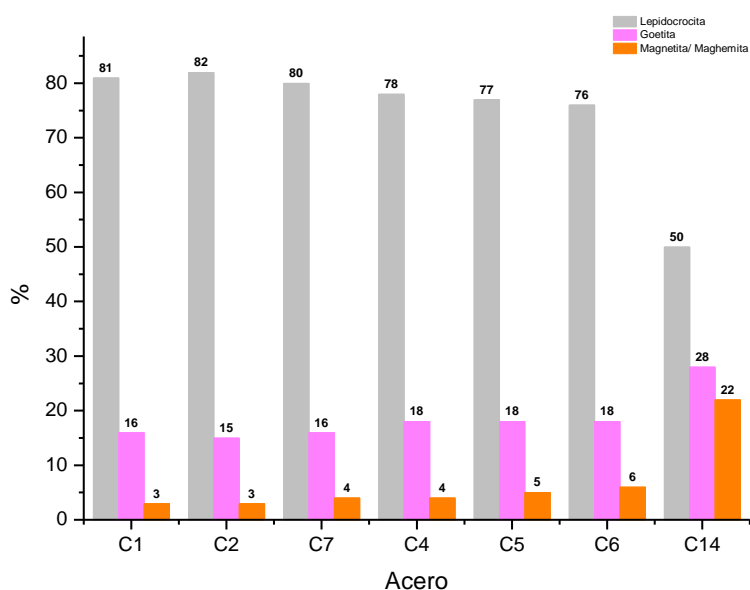


Figura 45. Análisis semicuantitativo realizado mediante DRX (método RIR) de los productos de corrosión formados sobre los aceros después de 3 años de exposición en la atmósfera rural de El Pardo.

El análisis semicuantitativo muestra que la lepidocrocita es la fase mayoritaria presente en todos los aceros, no observándose cambios importantes cuando aumentamos el contenido en cobre (C2) o el contenido en cromo (C7). Sin embargo, si se observa una disminución progresiva de la fase lepidocrocita a medida que aumenta la concentración

del Ni (aceros C4, C5 y C6) y de un modo mucho más acusado en el acero con mayor contenido en Cu, Cr y Ni (acero C14). Paralelamente, aumenta el contenido en las fases goetita y magnetita/maghemita (fase minoritaria). Destaca la presencia notable de goetita y magnetita/maghemita, prácticamente igual porcentaje, en el acero C14.

Atmósfera industrial (K)

En la Figura 46 se muestran los difractogramas obtenidos, de las herrumbres formadas sobre cada uno de los aceros patinables expuestos en la atmósfera industrial de Kopisty.

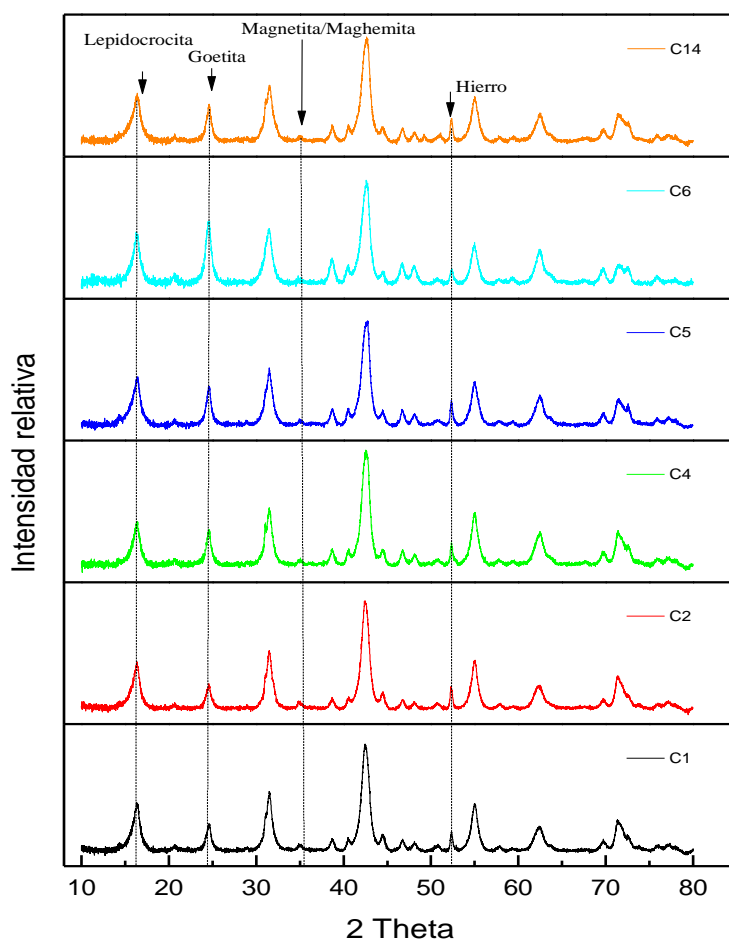


Figura 46. Difractogramas de rayos X de los productos de corrosión formados sobre los aceros después de 3 años de exposición en la atmósfera industrial de Kopisty.

Se observa que las fases presentes son las mismas que las reportadas para el ambiente rural. Se aprecia claramente el máximo de difracción correspondiente a la fase lepidocrocita, cuyo pico de intensidad es constante, con independencia de la composición del acero.

Por otro lado, se observa claramente que la intensidad del pico de difracción correspondiente a la fase goetita, aumenta en aquellos aceros que poseen en su composición Ni (observar aceros C4, C5 y C6). La morfología de los difractogramas vuelve a estar afectada por la composición del acero. Por último, se identifica un óxido de hierro que de nuevo no es posible discernir inequívocamente entre magnetita o maghemita.

De la misma forma que se hizo en la caracterización de la herrumbre correspondiente a la atmósfera rural, se ha realizado una semicuantificación a través del método RIR en las herrumbres formadas en la atmósfera industrial de Kopisty. En la Figura 47 se exponen los resultados obtenidos.

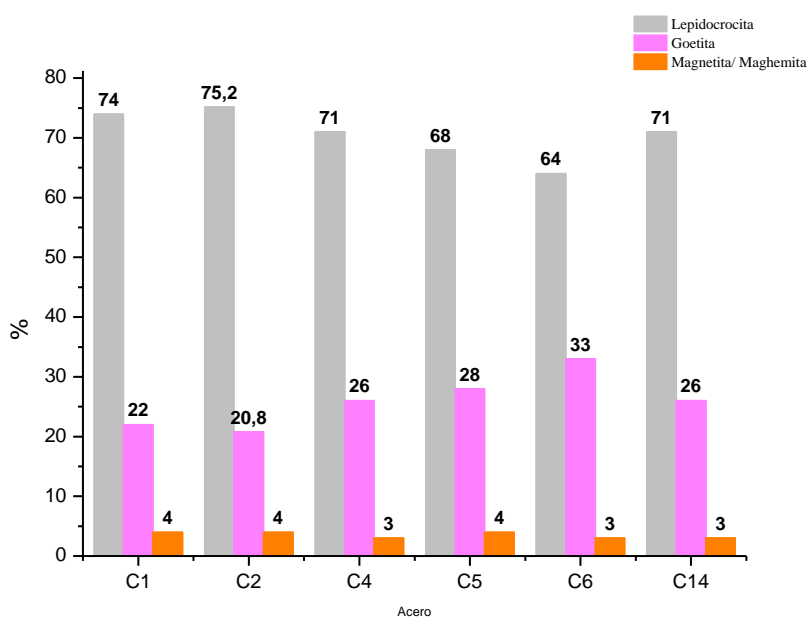


Figura 47. Análisis semicuantitativo realizado mediante DRX (método RIR) de los productos de corrosión formados sobre los aceros patinables después de 3 años de exposición en la atmósfera Industrial de Kopisty.

Los porcentajes de las fases presentes en las herrumbres varían considerablemente respecto a la atmósfera rural. La fase lepidocrocita permanece aún como componente

mayoritario de los productos de corrosión, la fase goetita es el componente intermedio y el óxido de hierro magnetita/maghemita forma el elemento minoritario dentro de la herrumbre. Sin embargo, en este ambiente, donde la concentración de SO_2 es mayor, la capa de herrumbre formada presenta un notable aumento de la fase goetita a expensas de la lepidocrocita, especialmente en aquellos aceros que poseen Ni en su composición. El acero C6, con un 2,83% Ni, presenta la mayor cantidad de goetita, constituyendo un 33 % de la herrumbre formada.

Un mayor contenido en Cu del acero no cambia la proporción de las diferentes fases en la herrumbre.

Atmósfera marina de Cabo Vilano 1

Los difractogramas obtenidos de los productos de corrosión formados sobre los diferentes aceros se muestran en la Figura 48.

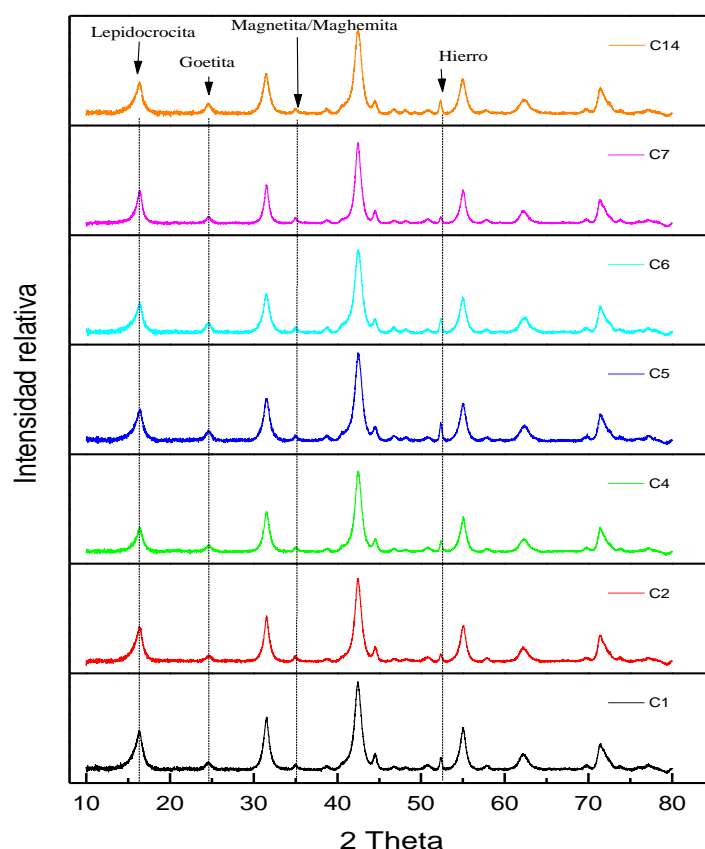


Figura 48. Difractogramas de rayos X de los productos de corrosión formados sobre los aceros después de 3 años de exposición en la atmósfera marina de Cabo Vilano 1.

Se observa que las herrumbres formadas sobre los aceros están compuestas también por dos oxihidróxidos de hierro, lepidocrocita y goetita, y un óxido de hierro, magnetita y/o maghemita. No se observa mediante esta técnica la presencia de la fase akaganeita, fase típica presente en ocasiones en las herrumbres formadas en atmósferas marinas [38].

La lepidocrocita aparece nuevamente como constituyente mayoritario (mayor intensidad del máximo de difracción), la goetita como componente intermedio y la magnetita y/o maghemita como constituyente minoritario. Los elementos aleantes no generan la aparición de otras fases sobre el acero, sino que alteran la proporción de aquellos, así como el grado de cristalinidad. Esto puede intuirse por la morfología de los difractogramas, donde se observa que cantidades crecientes de Ni hacen que se produzca un mayor achatamiento del pico de la fase lepidocrocita, manteniéndose constante la intensidad del máximo de difracción asociado a la goetita [108].

El análisis semicuantitativo (RIR) (Figura 49) muestra que la lepidocrocita es la fase mayoritaria presente en todos los aceros. La goetita presenta ligeros aumentos a medida que la concentración de Ni aumenta (aceros C4, C5 y C6), a expensas de un decrecimiento de la fase lepidocrocita.

De nuevo en esta atmósfera, un aumento en los contenidos en Cu (acero C2) o Cr (acero C7) no altera prácticamente la composición de la herrumbre.

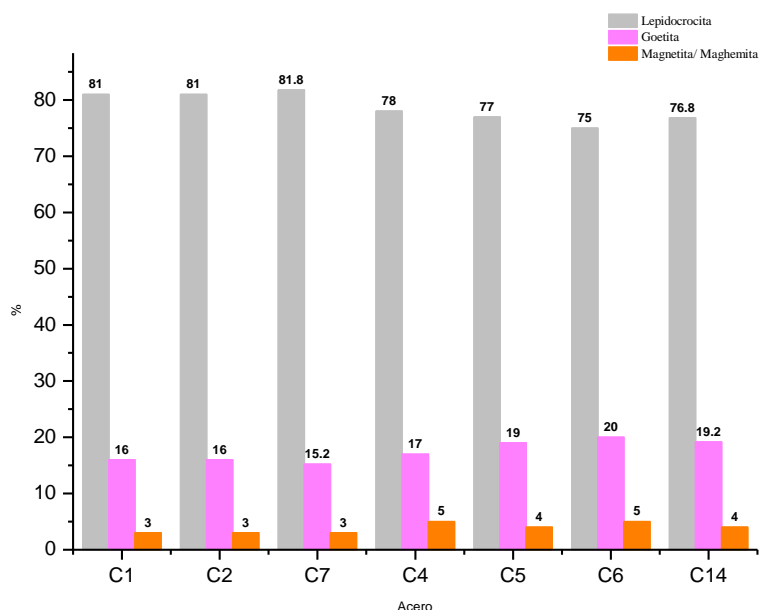


Figura 49. Análisis semicuantitativo realizado mediante DRX (método RIR) de los productos de corrosión formados sobre aceros patinables después de 3 años de exposición en la atmósfera marina de Cabo Vilano 1.

Los espectros de difracción, además de permitir realizar la caracterización de los diferentes productos de corrosión existentes en la herrumbre, también permiten estimar el espesor de la misma a través de la altura del máximo de difracción del hierro, ya que cuanto mayor es la intensidad o altura de éste, menor es el espesor de la capa de herrumbre que ha tenido que atravesar la radiación X.

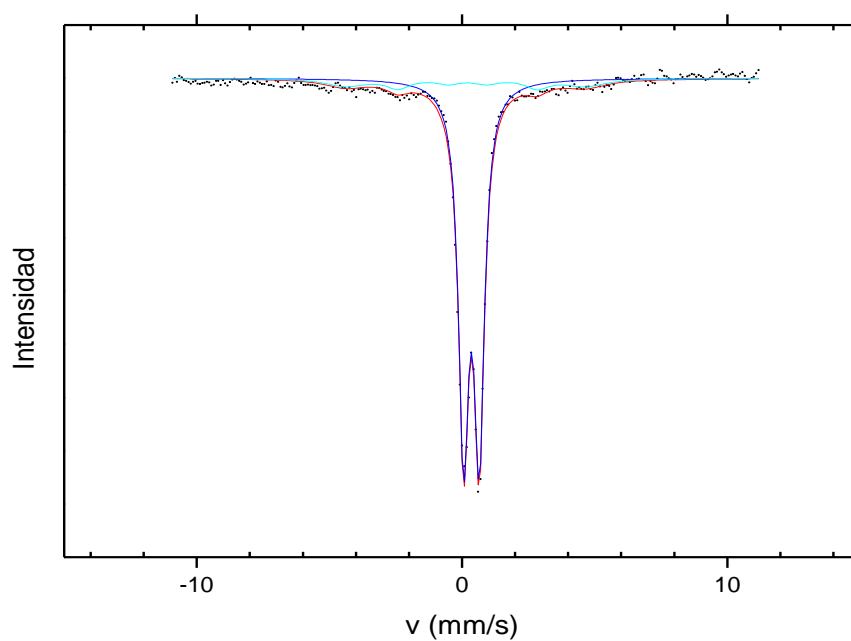
Así, el máximo de difracción asociado al hierro presenta menores intensidades en el ambiente de Cabo Vilano 1 que en los anteriores ambientes de Kopisty y El Pardo ligado ello a la mayor velocidad de corrosión y, por tanto, a los mayores espesores de herrumbre.

De entre los distintos aceros, los aceros con mayor contenido en Ni (aceros C6 y C14) muestran las mayores intensidades del pico del hierro debido al menor espesor de su herrumbre. Puede comprobarse entonces que los picos más intensos del hierro corresponden a aquellos aceros que tienen la más alta cantidad de Ni en su composición, confirmando los resultados obtenidos de pérdida de masa (ver Figura 39).

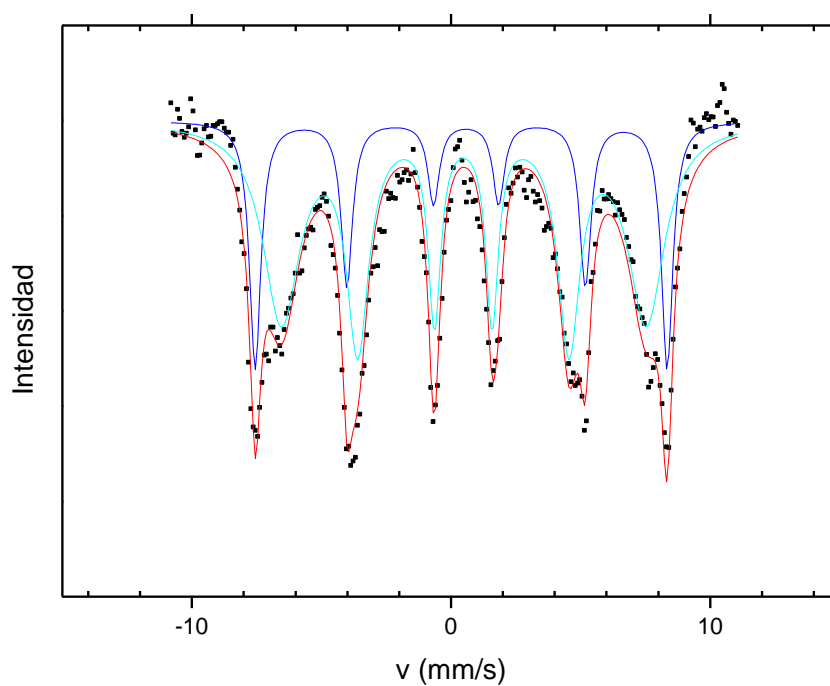
➤ *Espectroscopía Mössbauer*

Se realizaron espectros Mössbauer de las herrumbres formadas sobre los aceros C2, C6, C11 y C14 expuestos durante dos años en la atmósfera de mayor salinidad atmosférica, Cabo Vilano 2 (CV2). Se seleccionaron estos aceros para conocer la proporción de las fases presentes en la herrumbre, y poder compararla con la proporción obtenida al cabo de un año de exposición, realizada por Díaz [108] en su tesis doctoral.

Los espectros fueron tomados a 298 K y 18 K en un espectrómetro convencional de aceleración constante usando un criostato de ciclo cerrado de He y una fuente de ^{57}Co (Pd). La escala de velocidades se calibró usando una hoja de $\alpha\text{-Fe}$ de 6 μm de espesor y los desplazamientos isoméricos se refirieron al centroide del espectro de $\alpha\text{-Fe}$ tomado a temperatura ambiente. Las Figuras 50-53 muestran los espectros Mössbauer obtenidos a 298 y 18 K.

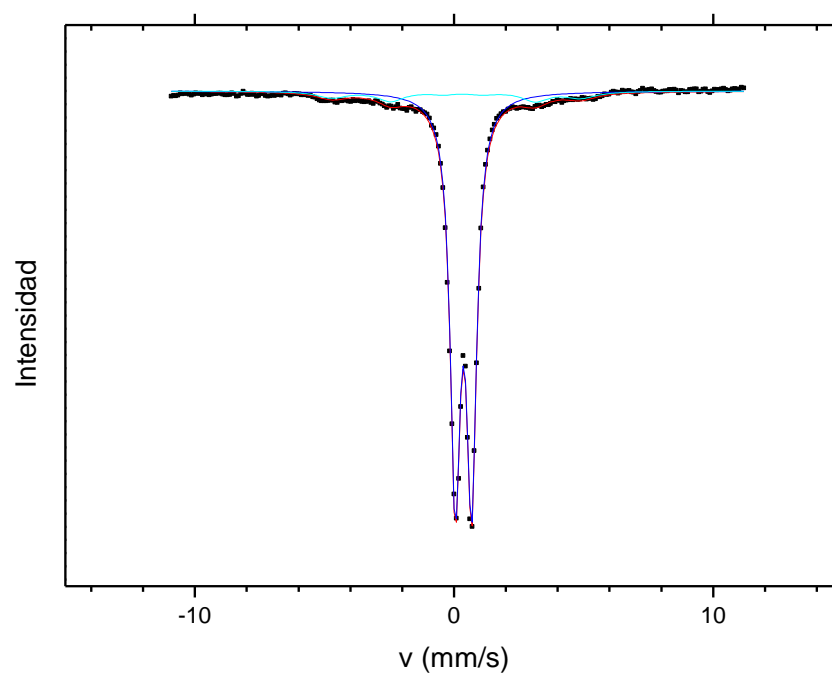


(a)

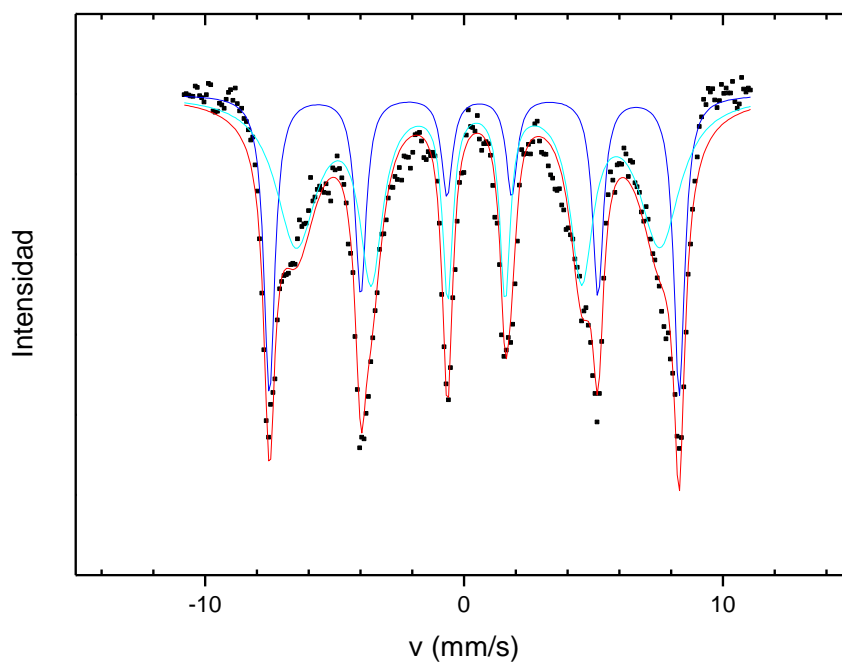


(b)

Figura 50. Espectros Mössbauer de transmisión de los productos de corrosión formados sobre el acero C2 expuesto dos años en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2 (CV2). (a) 298K y (b) 18K

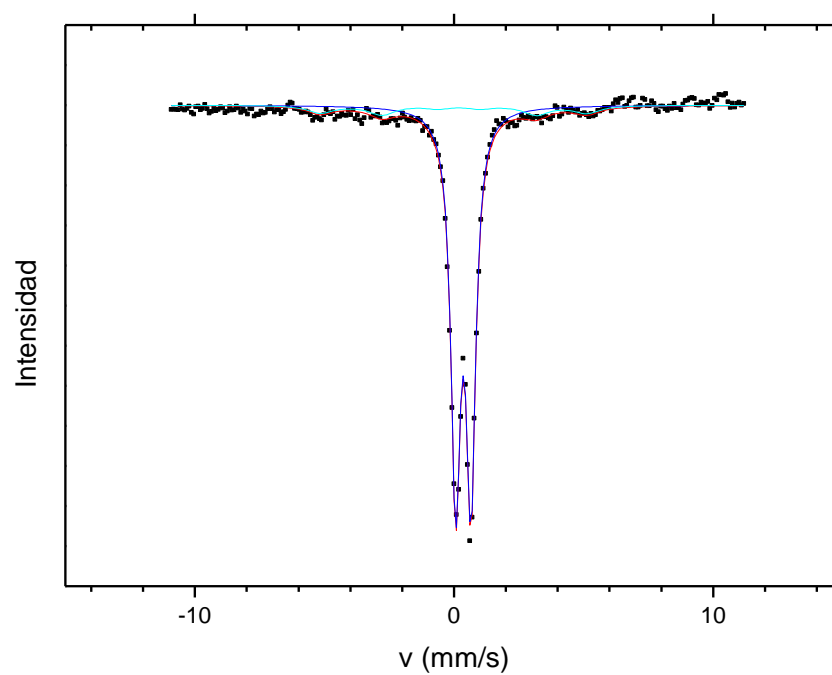


(a)

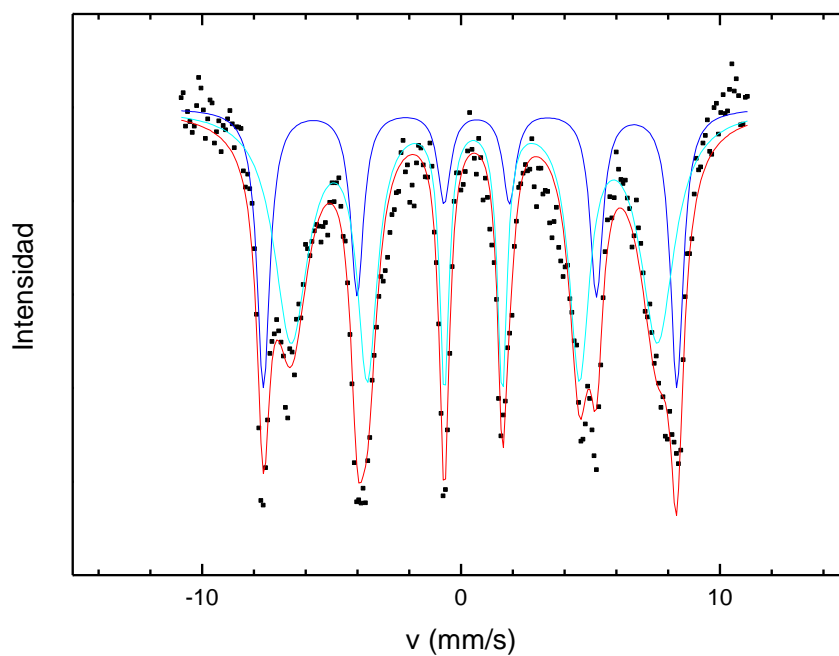


(b)

Figura 51. Espectros Mössbauer de transmisión de los productos de corrosión formados sobre el acero C6 expuesto dos años en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2 (CV2). (a) 298K y (b) 18K

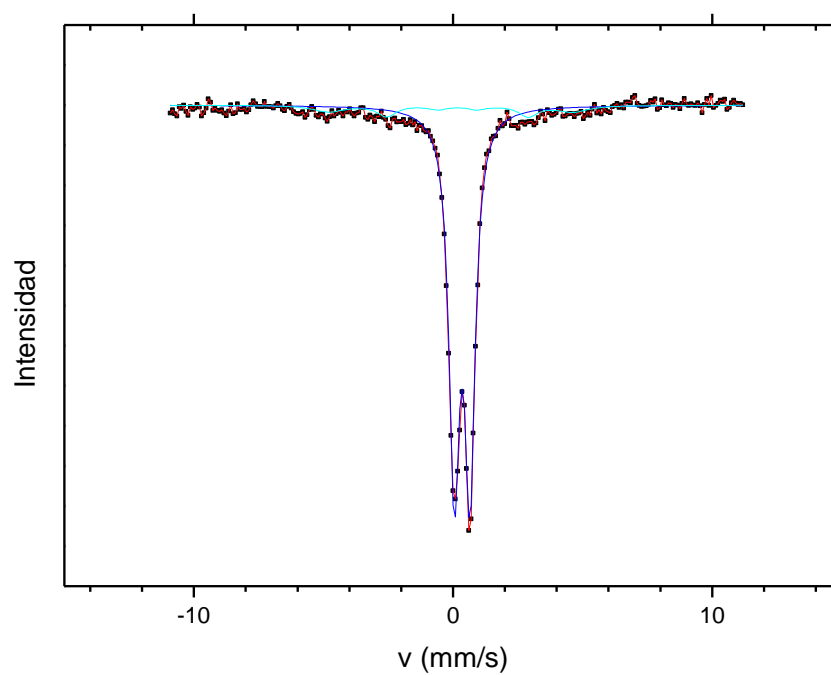


(a)

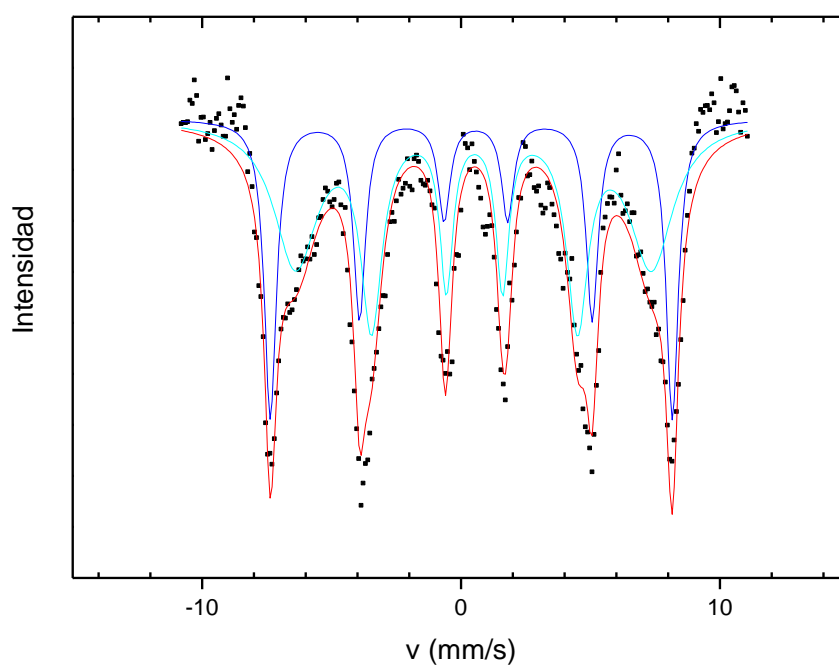


(b)

Figura 52. Espectros Mössbauer de transmisión de los productos de corrosión formados sobre el acero C11 expuesto dos años en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2 (CV2). (a) 298K y (b) 18K



(a)



(b)

Figura 53. Espectros Mössbauer de transmisión de los productos de corrosión formados sobre el acero C14 expuesto dos años en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2 (CV2). (a) 298K y (b) 18K

A 298 K todos los espectros constan de un doblete paramagnético característico de Fe^{3+} . Dichos espectros son inespecíficos ya que se pueden asociar a varios oxihidróxidos de Fe^{3+} diferentes que, con toda seguridad, se encuentran en forma nanofásica y son superparamagnéticos a temperatura ambiente. La presencia de goetita superparamagnética (Gs) es relativamente habitual en las herrumbres formadas bajo estas condiciones, por lo que la contribución al doblete paramagnético de este tipo de fase es altamente probable.

A 18 K, sin embargo, todos los espectros están constituidos por dos componentes magnéticas cuyas áreas espectrales relativas varían considerablemente de muestra a muestra. La componente magnética de líneas más estrechas presenta unos parámetros Mössbauer ($\delta=0.48 \text{ mms}^{-1}$, $2\varepsilon=-0.21 \text{ mms}^{-1}$, $H=49.2 \text{ T}$) que son característicos de goetita (G).

La otra componente magnética es considerablemente más ancha. La forma del espectro y la elevada anchura de línea son típicas de sistemas que presentan distribuciones de tamaño de partícula. Que la anchura de línea siga siendo tan alta a la temperatura de 18K indica que los fenómenos de relajación superparamagnética son todavía importantes a esa temperatura, muy posiblemente debido a la presencia de partículas muy pequeñas (unos pocos nm). Los parámetros de esa segunda componente ($\delta=0.49 \text{ mms}^{-1}$, $2\varepsilon=0.03 \text{ mms}^{-1}$, $H=43.7\text{T}$) no tienen asignación unívoca pues pueden corresponder tanto a lepidocrocita (L) como a ferrihidrita (FH). Estos dos compuestos presentan el mismo valor de 2ε a 18 K pero sus campos hiperfinos son diferentes. Aunque el campo hiperfino promedio a 18K observado en las presentes muestras (43.7 T) es más cercano al que presenta la lepidocrocita a dicha temperatura, no se puede descartar, a la vista de la importante relajación magnética que muestran los espectros, la presencia de ferrihidrita.

Con los presentes datos no se pueden determinar las fracciones relativas de lepidocrocita y ferrihidrita y sería necesario emplear temperaturas más bajas (algo que no permite el equipo experimental), de modo que desapareciera completamente la relajación superparamagnética, para poder separar ambas fracciones.

La Tabla 13 muestra la cuantificación en porcentajes de los diferentes oxihidróxidos de hierro presentes en la herrumbre formada sobre los diferentes aceros expuestos en la

atmósfera de CV2, obtenida tras el ajuste de los diferentes espectros Mössbauer de transmisión realizados a 298 K y 18 K.

Tabla 13: Análisis cuantitativo mediante EM de los productos de corrosión formados sobre 4 aceros patinables después de dos años de exposición a la atmósfera marina de Cabo Vilano 2.

Acero	298K		18K	
	[L+FH+Gs]	G	[L+FH]	[G+ Gs]
C2	85	15	72	28
C6	88	12	65	35
C11	87	13	68	32
C14	89	11	64	36

La cuantificación de la fase goetita con un tamaño de partícula inferior a 15 nm (goetita superparamagnética, Gs) se muestra en la Tabla 14, y ha sido estimada mediante la sustracción de la fase lepidocrocita + ferrihidrita (L+ FH) cuantificada a 18 K respecto al área del doblete experimental cuantificado a 298 K (L + FH+ Gs).

$$Gs = [L + FH + Gs]_{298K} - [L + FH]_{18K} \quad (18)$$

Tabla 14. Cuantificación en porcentajes de los diferentes oxihidróxidos de hierro presentes en la herrumbre formada sobre los diferentes aceros expuestos en la atmósfera de CV2.

Acero	L+FH	G	Gs
C2	72	15	13
C6	65	12	23
C11	68	13	19
C14	64	11	25

Se observa que la proporción de goetita nanofásica (<15nm) es mayor en los aceros que poseen alta concentración de níquel.

4.1.4. Morfología superficial de la herrumbre

Para este estudio se ha acudido a las capas de herrumbre formadas durante 2 años en la estación marina de Cabo Vilano 2, de mayor salinidad. Es la única atmósfera, de las ensayadas, donde sería posible encontrar los distintos productos típicos mayoritarios de

corrosión que suelen formarse sobre el acero: lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH) y akaganeita (β -FeOOH). Los aceros seleccionados fueron C1, C2, C6, C7 y C14.

Para la mayoría de los productos de corrosión del hierro hay más de un método posible de obtención y la morfología cristalina depende de las condiciones de preparación [24], de modo que cada producto de corrosión puede exhibir distintas morfologías cristalinas. Asimismo, la morfología superficial de las herrumbres puede variar considerablemente con las condiciones de exposición. Sin embargo, no ha sido éste un aspecto al que se le haya dedicado mucha atención [23] en la bibliografía.

Como ya se comentó en la Introducción de esta Memoria las fases más frecuentemente encontradas entre los productos de corrosión del acero presentan las siguientes estructuras típicas, (Figura 54) [23]:

- a) Lepidocrocita: pequeños glóbulos cristalinos, a modo de cristales de arena, o láminas finas en forma de estructuras floreadas (a, b en Figura 54).
- b) Goetita: estructuras globulares en forma de bolas de algodón (c en Figura 54, goetita semicristalina) o estructuras aciculares (d en Figura 54, goetita cristalina).
- c) Akaganeita: estructuras aciculares tipo roseta (e en Figura 54), parecidas a las correspondientes a la goetita, o cristales de forma tubular (f en Figura 54) no muy común en los estudios de corrosión atmosférica.

Estructuras típicas de la feroxihiita (δ -FeOOH), a modo de láminas (estructuras floreadas), y de magnetita (Fe_3O_4), a modo de granos aciculares en forma de “donuts”, son todavía más difíciles de encontrar entre los productos de corrosión, ya que frecuentemente se forman en el interior de las capas de herrumbre.

Las estructuras típicas encontradas en las herrumbres formadas sobre los aceros se observan en las Figuras 55-57.

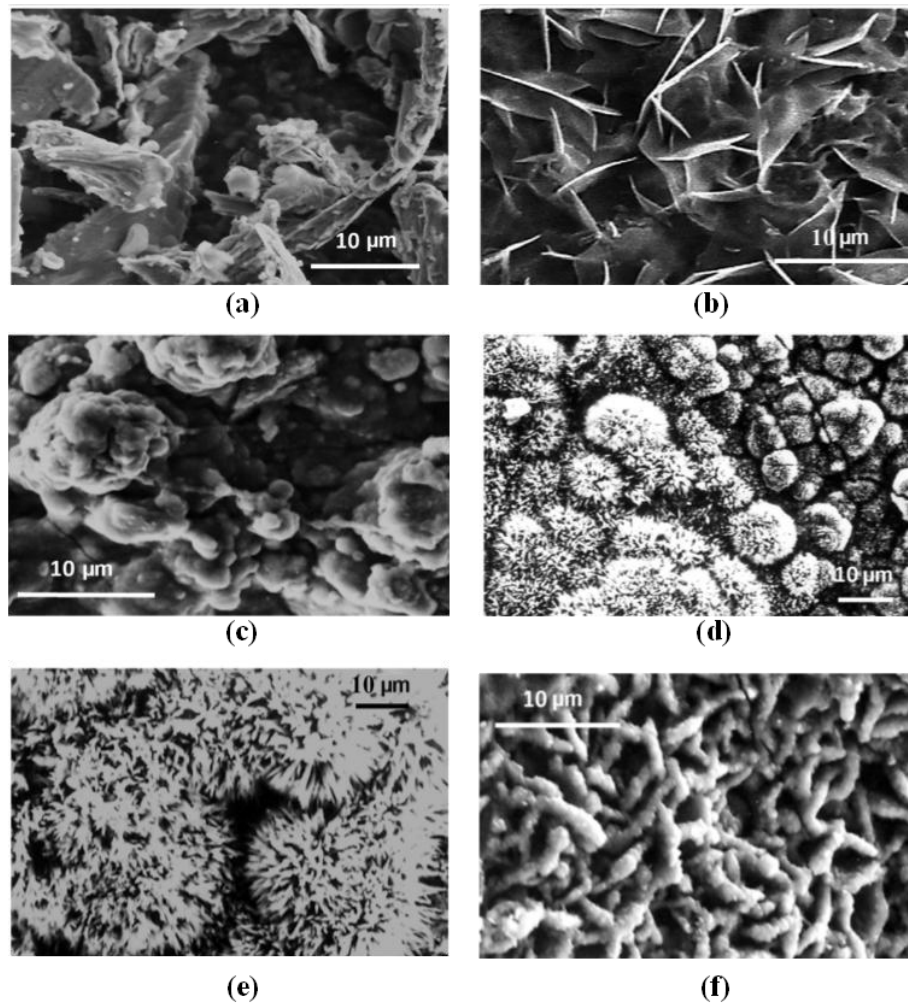


Figura 54. Morfologías típicas de distintos productos de corrosión del hierro [23].

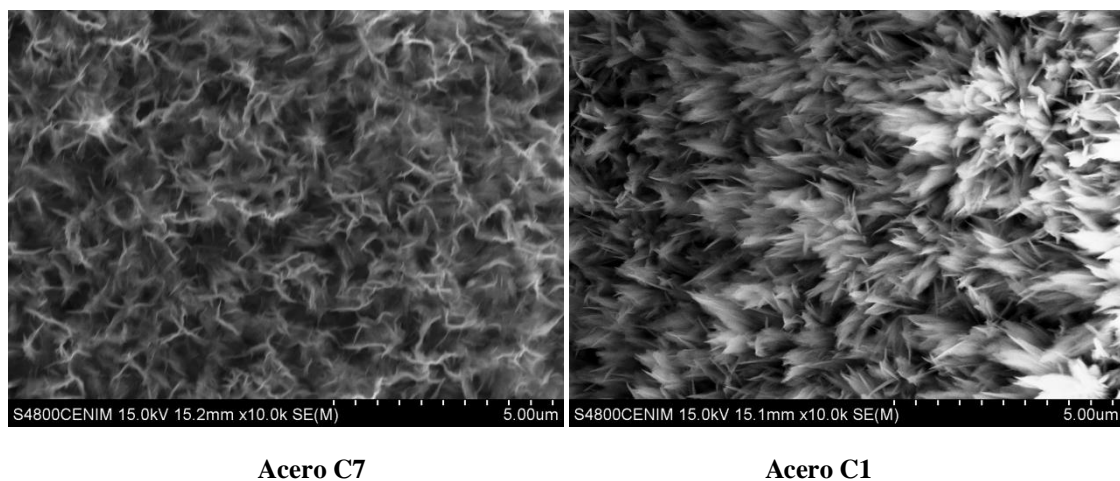
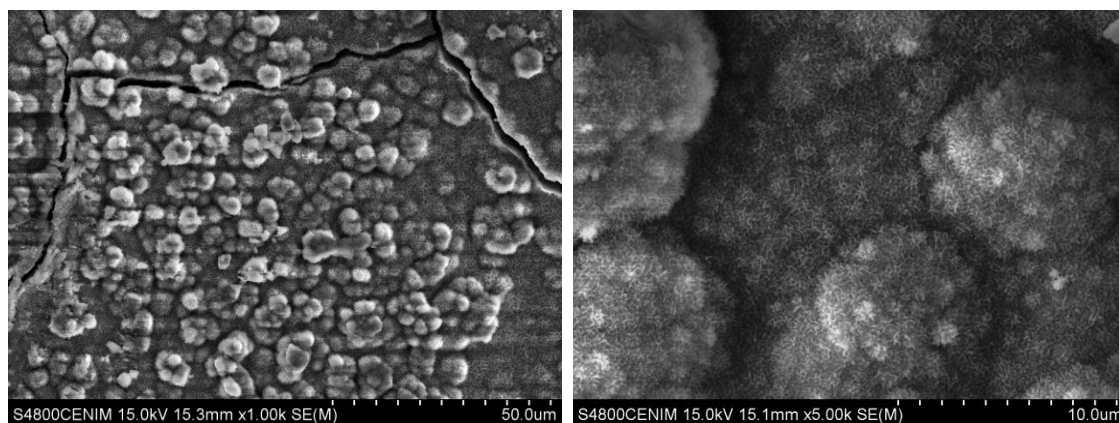


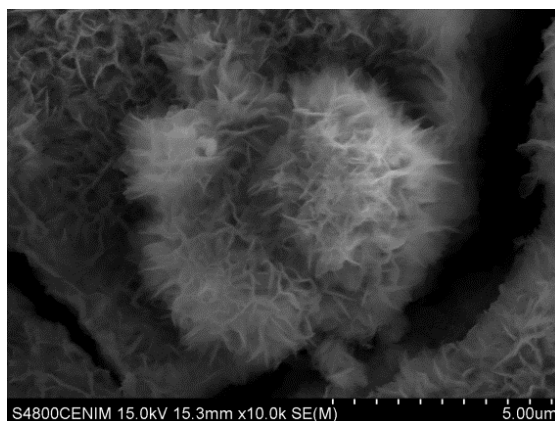
Figura 55. Estructuras típicas de lepidocrocita encontradas en las herrumbres formadas sobre los aceros C7 (izquierda) y C1 (derecha) expuestos en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2.



Acero C2

Acero C14

Figura 56. Estructuras típicas de goetita encontradas en las herrumbres formadas sobre los aceros C2 (izquierda) y C14 (derecha) expuestos en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2.



Acero C2

Figura 57. Estructura rosetada típica de akaganeita encontrada en la herrumbre formada sobre el acero C2 expuesto en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2.

4.1.5. Estructura de las capas de herrumbre

Se realizaron micrografías de corte transversal, por microscopía óptica con luz polarizada, a las herrumbres formadas en los diferentes aceros expuestos en las estaciones atmosféricas durante 2 y 3 años. Las microfotografías obtenidas de las herrumbres de los aceros expuestas durante los dos años fueron obtenidas en el Laboratoire "Archéomatériaux et Prévision de l'Altération" (LAPA), de la CEA en Francia.

La Figura 58 presenta imágenes micrográficas de los aceros patinables C1 (base) y C6 (3% Ni) expuestos en el ambiente rural durante 2 y 3 años. La herrumbre formada presenta espesores entre 30 y 50 micrómetros, por lo que es difícil establecer diferencias en cuanto a la compactación o presencia de poros, aunque se observa la presencia de grietas.

La capa de herrumbre formada a los 3 años de exposición está más estratificada, diferenciándose dos coloraciones, comparada con la herrumbre formada a los dos años en el mismo ambiente.

En los restantes aceros patinables expuestos en el ambiente rural se observa una estratificación similar a la mostrada en la Figura 58. De igual modo sucede para la herrumbre formada en los aceros expuestos en el ambiente urbano de Madrid (CENIM - C).

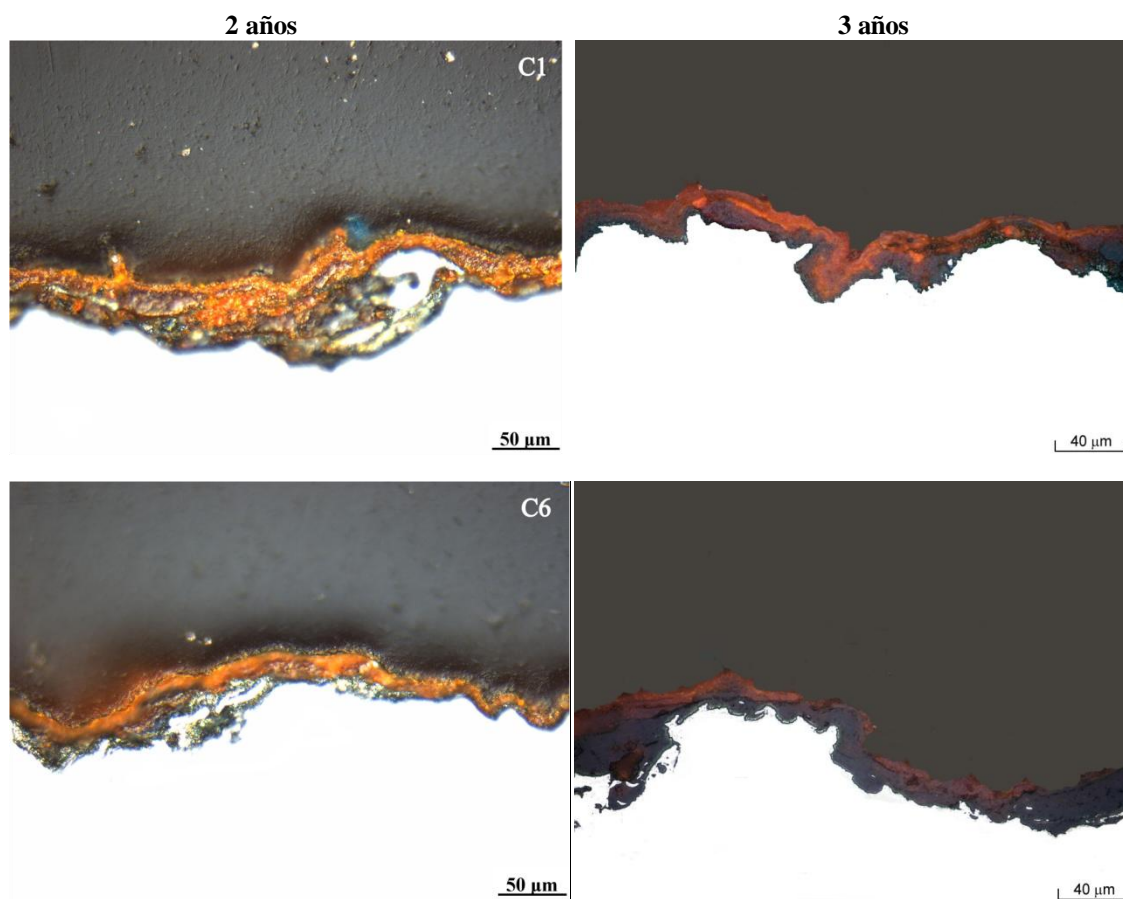


Figura 58. Microfotografías ópticas con luz polarizada de los aceros expuestos durante 2 años (izquierda) y 3 años (derecha) en el ambiente rural de El Pardo (P).

La Figura 59 muestra las imágenes de las herrumbres formadas en los aceros patinables expuestos en la atmósfera industrial de Kopisty (K), después de 3 años de exposición. Se observa una herrumbre claramente estructurada y diferenciada en subcapas de diferente coloración, así como la presencia de grietas o huecos en la capa de herrumbre.

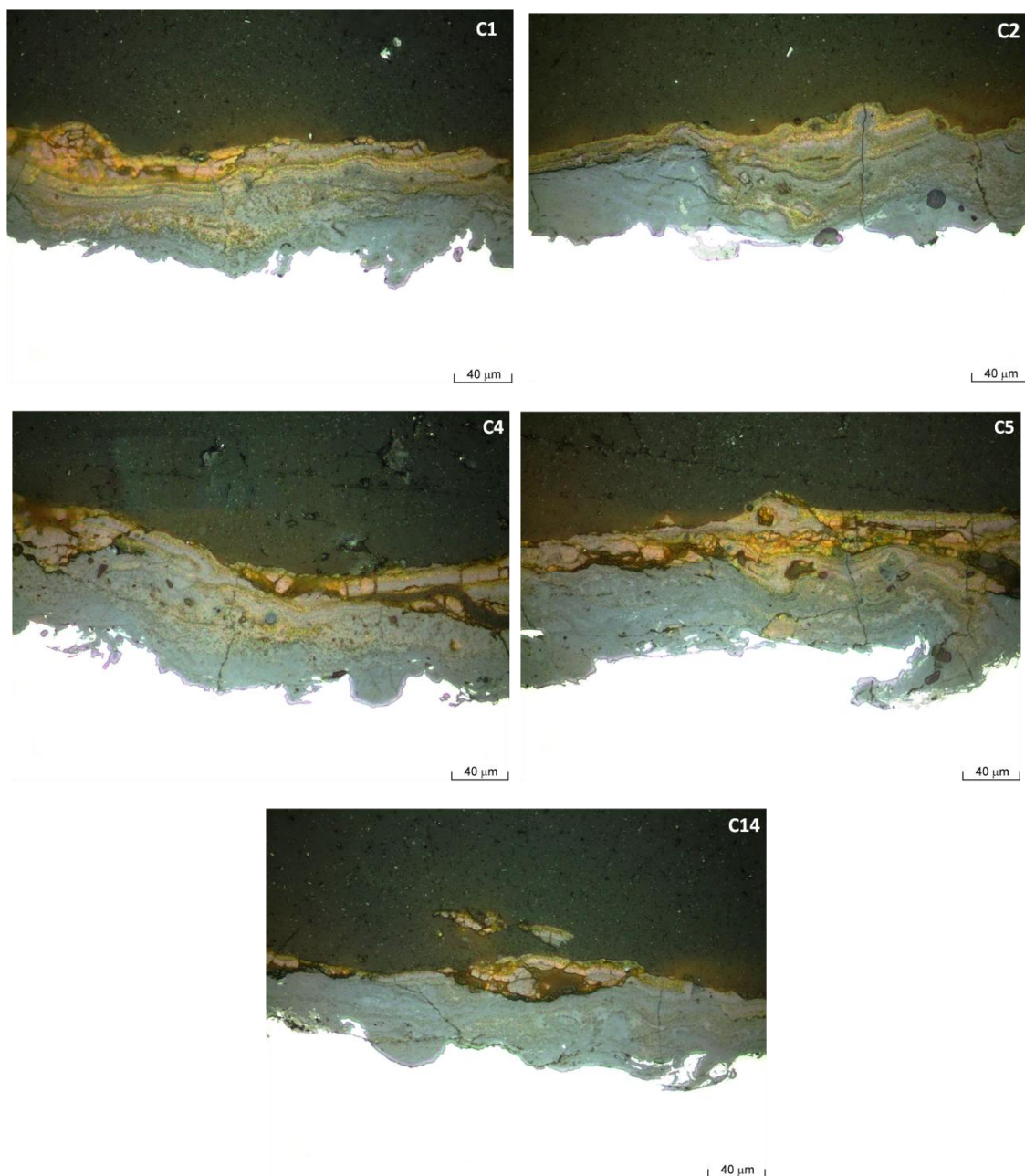


Figura 59. Microfotografías ópticas con luz polarizada obtenidas para los aceros expuestos durante 3 años en el ambiente industrial de Kopisty (K).

De igual modo, y a efectos de comparación, en la Figura 60 se muestra la estructura de la herrumbre formada en el ambiente industrial de Avilés (A) de los aceros expuestos durante 2 y 3 años.

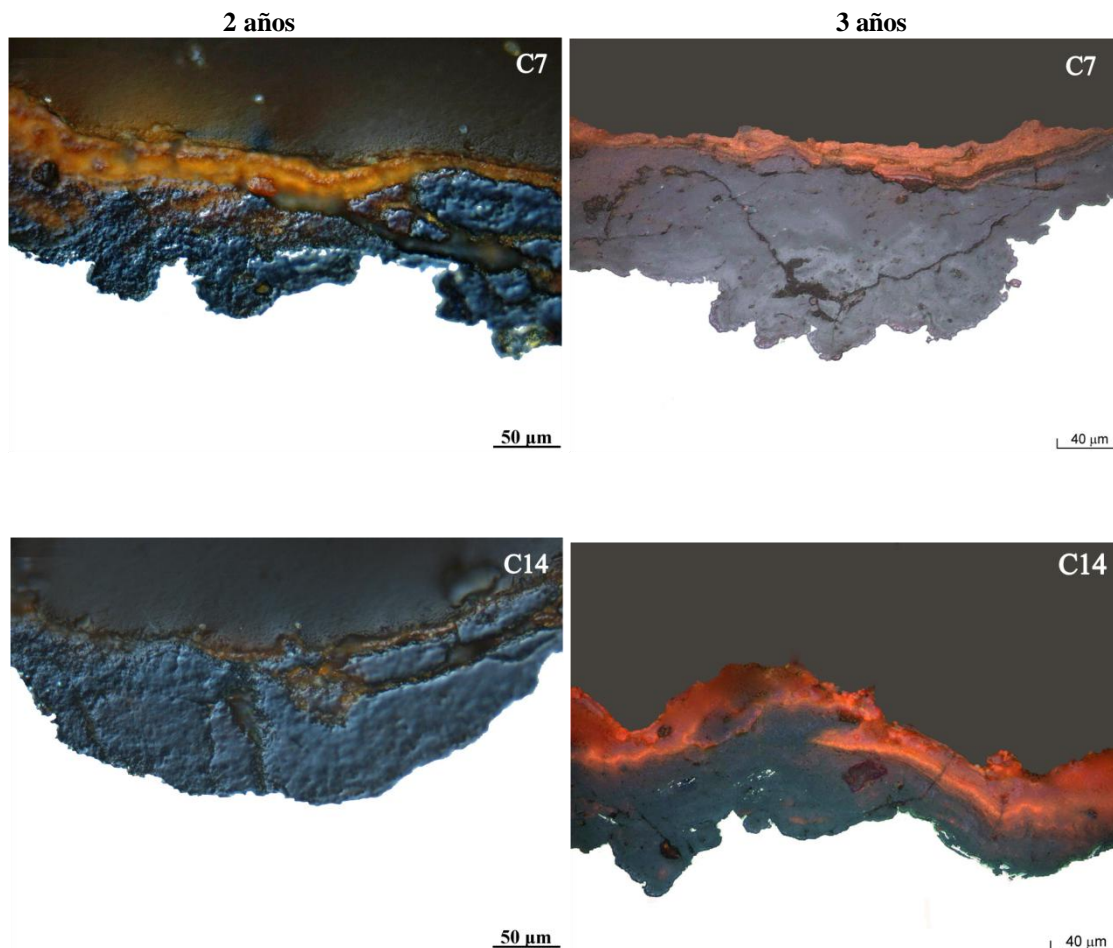


Figura 60. Microfotografías ópticas con luz polarizada obtenida para los aceros C7 y C14 expuestos durante 2 años (izquierda) y 3 años (derecha) en el ambiente industrial de Avilés (A).

En la Figura 61 se muestran las microfotografías de las capas de productos de corrosión formadas sobre los aceros en el ambiente marino de Cabo Vilano 1 al cabo de 3 años de exposición. Se observa claramente que el espesor de la capa de corrosión es mayor, dado el carácter más agresivo que tiene este ambiente, la presencia de grietas en todos los aceros, así como herrumbres claramente estructuradas y diferenciadas en subcapas de diferente coloración.

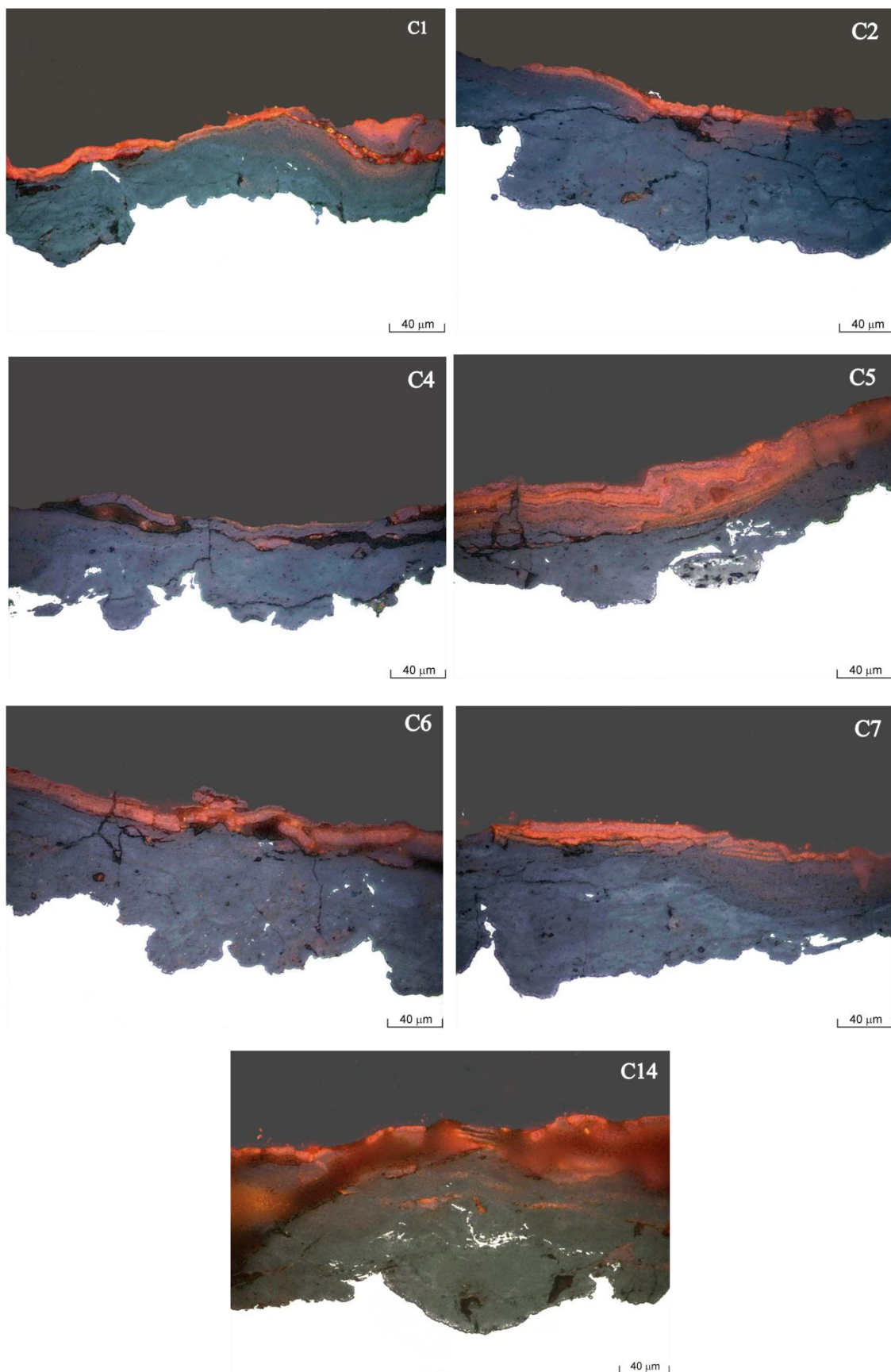


Figura 61. Microfotografías ópticas con luz polarizada obtenidas para los aceros expuestos durante 3 años en el ambiente marino Cabo Vilano 1.

En resumen, debe destacarse la observación de la existencia de dos capas, una capa interna, de color grisáceo, que está en contacto con el metal, y una capa externa, de color naranja. En la capa interna grisácea formada en los aceros expuestos en los ambientes más corrosivos (Cabo Vilano 1) se observa la presencia de grietas tanto en la capa externa como en la capa interna.

El espesor de las capas de productos de corrosión es notablemente menor en los ambientes rural y urbano (ambientes menos agresivos), comparado con el espesor de las capas de productos de corrosión formadas en los ambientes industrial o marino. La evaluación del grado de compactación, estimado mediante el porcentaje de grietas/poros, de las capas de herrumbre de los aceros patinables expuestos en los ambientes rural, industrial y marino al cabo de 3 años de exposición, se muestra en la Figura 62.

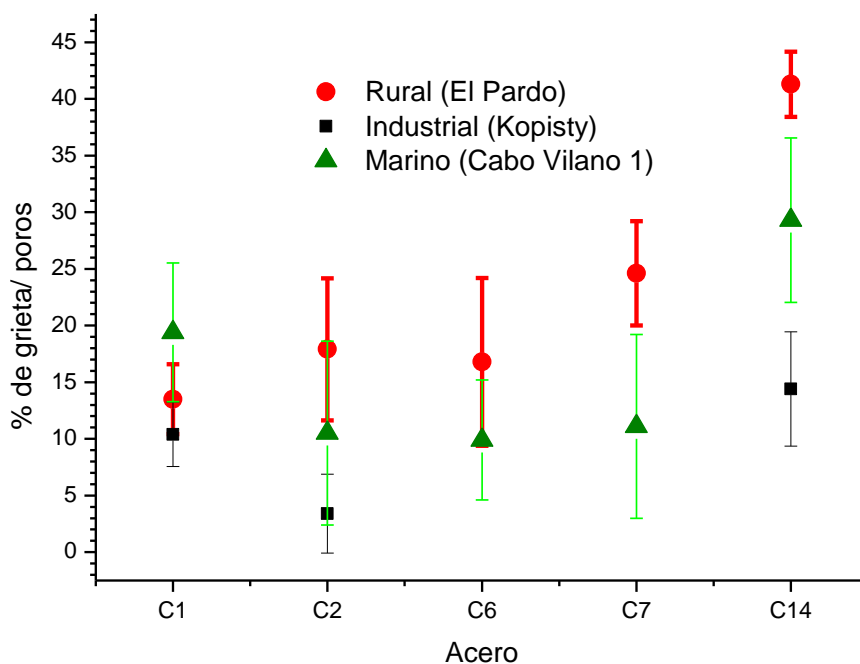


Figura 62. Variación del porcentaje de grietas/poros en la herrumbre formada en los aceros C1, C2, C6, C7 y C14 expuestos en los ambientes rural (El Pardo), industrial (Kopisty) y marino (Cabo Vilano 1) al cabo de 3 años de exposición.

Dicha estimación se realizó mediante una cuantificación del número de grietas/poros presentes en varias imágenes micrográficas adquiridas de varias zonas o secciones de la herrumbre formada en el acero patinable, utilizando para ello el programa ImageJ [183].

Aunque hay una gran dispersión en los datos obtenidos, de la Figura 62 se desprende claramente que las pátinas más compactas (es decir con menos porcentaje de grietas/poros) se forman en el ambiente industrial, aunque únicamente se dispone de información de los aceros C1, C2 y C14.

En los ambientes rural y marino se tiene una mayor formación de grietas/poros, presentando por lo general mayores porcentajes en el ambiente rural.

4.1.6. Distribución de fases en la capa de herrumbre

➤ *Espectroscopía Raman*

Se realizaron numerosas mediciones por *Espectroscopía Raman* para caracterizar la capa de corrosión formada sobre los aceros expuestos durante dos años en las diferentes estaciones atmosféricas. Las mediciones se realizaron en el Laboratoire "Archéomatériaux et Prévision de l'Altération" (LAPA), de la CEA en Francia.

Se seleccionaron los siguientes aceros: C1, C2, C4, C5, C6 y C14 y las siguientes atmósferas: El Pardo (rural), Cabo Vilano (1) y Cabo Vilano (2).

A modo de ejemplo exponemos a continuación una medición realizada para cada tipo de atmósfera seleccionada. La caracterización de las fases presentes se llevó a cabo a partir de los espectros Raman realizados en distintos puntos de la capa de herrumbre.

La Figura 63 muestra una de las mediciones realizadas en el acero C2 expuesto en el ambiente rural de El Pardo.

En esta sección transversal, la capa de herrumbre está constituida mayoritariamente por lepidocrocita en la parte externa (punto 3) y una mezcla de goetita y ferrihidrita en la parte interna (punto 2). En la zona más cercana al metal base (punto 1) se detecta la presencia de una mezcla de ferrihidrita, goetita y lepidocrocita, encontrándose la ferrihidrita en menor proporción.

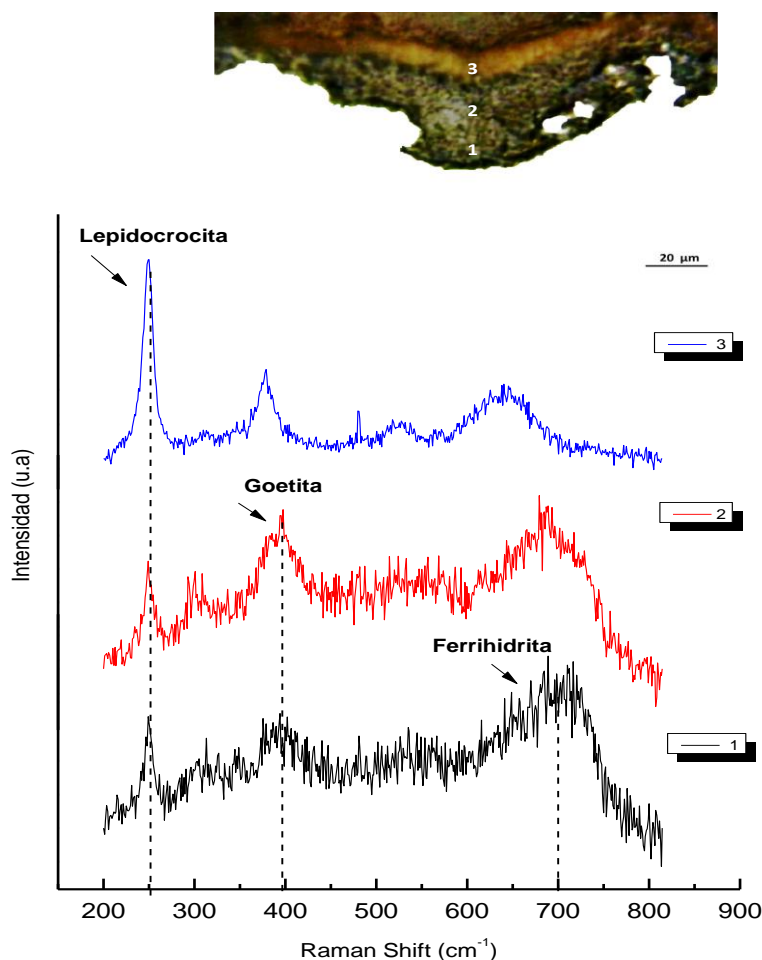


Figura 63. Capa de corrosión formada sobre el acero C2 expuesto durante dos años en el ambiente rural de El Pardo, junto con medidas puntuales de micro Raman.

Las Figuras 64 y 65 muestran mediciones realizadas en los aceros C1 y C14 expuestos en el ambiente marino de Cabo Vilano 1 y 2 respectivamente.

Para el acero C1 expuesto en el ambiente marino de Cabo Vilano 1 (Figura 64), se observa que la lepidocrocita está presente en los estratos más externos de la capa de herrumbre (puntos 4, 5 y 6), en tanto que la goetita se localiza en estratos más internos (puntos 2 y 3). La akaganeita se localiza en áreas más internas donde hay presencia de fisuraciones y la ferrihidrita se encuentra mayoritariamente en la parte más interna de la herrumbre (punto 1).

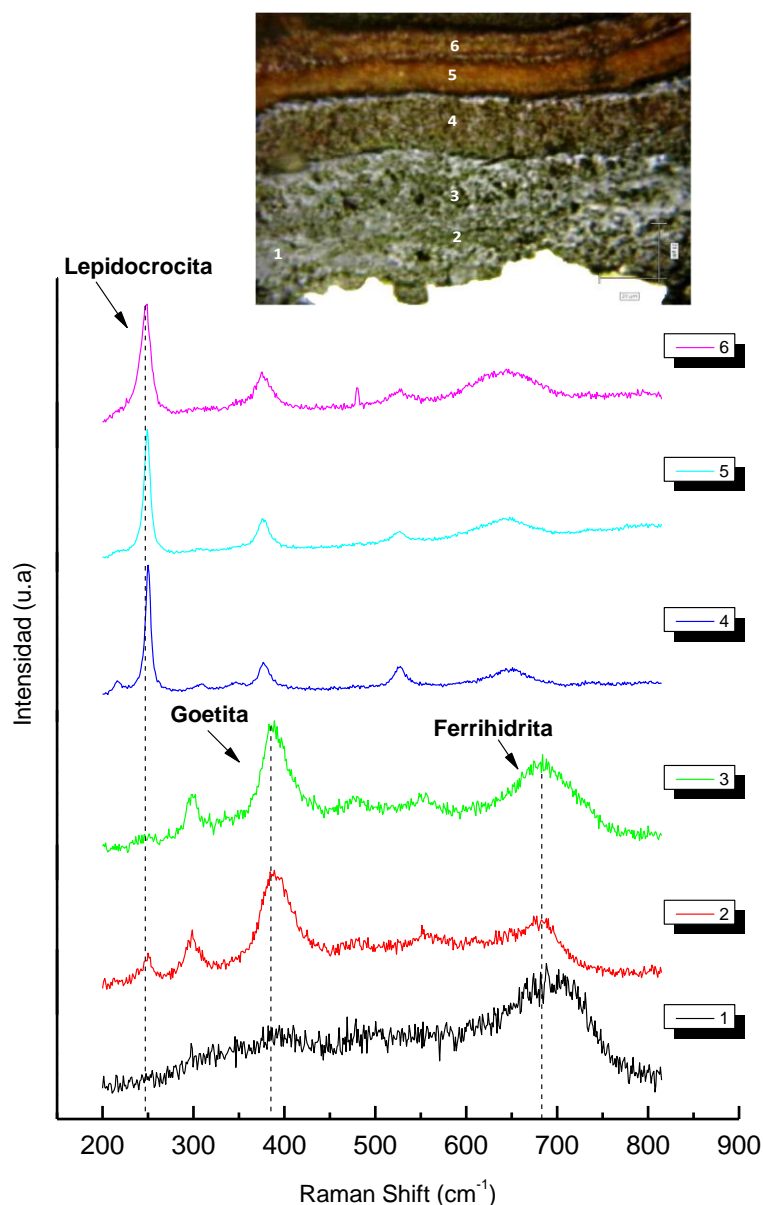


Figura 64. Capa de corrosión formada sobre el acero C1 expuesto durante dos años en el ambiente marino de Cabo Vilano 1, junto con medidas puntuales de micro Raman.

Para el acero C14 expuesto en el ambiente marino de Cabo Vilano 2 (Figura 65) se observa una capa gruesa de herrumbre, notablemente agrietada. De nuevo aquí la fase lepidocrocita se localiza en la zona más externa de la herrumbre (puntos 6 y 7), en tanto que en la zona más interna se detecta la presencia de ferrihidrita y goetita (puntos 1 a 4). Cabe mencionar la presencia de un islote de magnetita entre ambas zonas, que como es sabido se forma usualmente en atmósferas marinas.

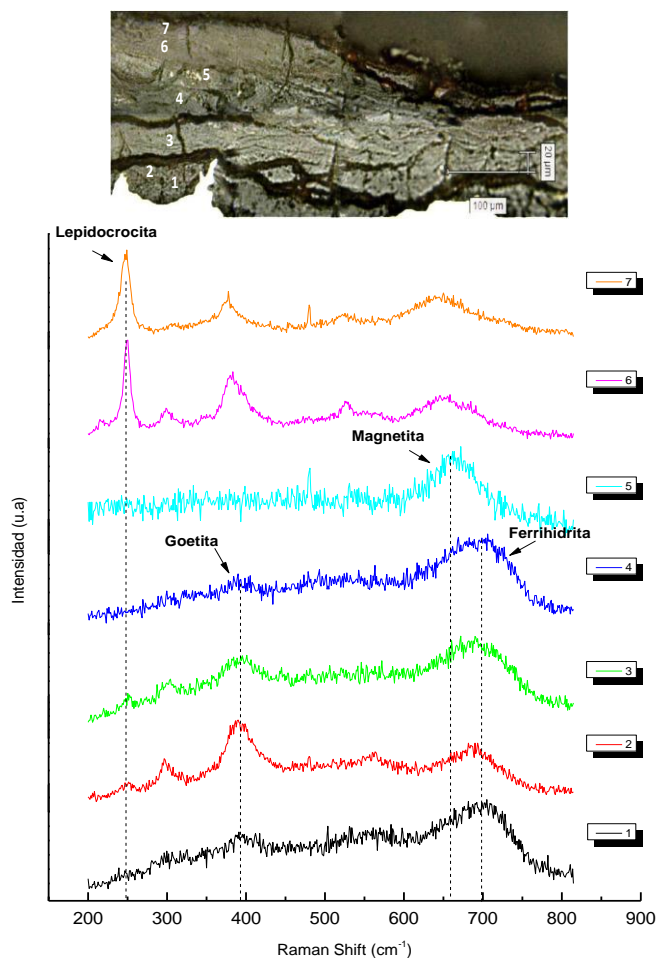


Figura 65. Capa de corrosión formada sobre el acero C14 expuesto durante dos años en el ambiente marino de Cabo Vilano 2, junto con medidas puntuales de micro Raman.

Por lo general se encuentran variaciones de composición según la zona de medida en la sección transversal practicada en la capa de herrumbre. No obstante, podemos hacer las siguientes generalizaciones:

- El óxido ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) se localiza en las zonas más internas de la capa de herrumbre.
- El oxihidróxido goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) se localiza en estratos internos de la capa de herrumbre, frecuentemente junto a la ferrihidrita.
- El oxihidróxido lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) suele localizarse en la parte más externa de la capa de herrumbre.

- d) El oxihidróxido akaganeita (β -FeOOH) se puede localizar en ambos extremos de la capa de herrumbre, o bien retenido por la rugosidad de la capa más externa, o en la zona más interna cercano a fisuraciones o huecos de la capa de herrumbre.
- e) El óxido magnetita (Fe_3O_4) se detecta en zonas intermedias de la capa de herrumbre.

➤ Mapas Raman

Gracias a la adquisición de imágenes hiperespectrales Raman (Mapas Raman) ha sido posible un mejor entendimiento de la estratificación y distribución de las fases presentes en la capa de herrumbre formada sobre los aceros patinables expuestos durante dos años en diferentes atmósferas. Estas imágenes representan la acumulación de muchos espectros en diferentes zonas de una sección transversal específica de la capa de herrumbre.

La caracterización de las distintas fases presentes en las capas de productos de corrosión se llevó a cabo a partir de los patrones Raman correspondientes (ver Figura 29), diferenciándolos también por el color, como se muestra a continuación:

	Akaganeita
	Lepidocrocita
	Magnetita
	Ferrihidrita
	Goetita

Los mapas Raman se realizaron en diferentes regiones de la capa de herrumbre, en zonas que incluyeran tanto la parte interna como la externa de la herrumbre.

En la Figura 66 se muestran los mapas Raman obtenidos de las herrumbres formadas sobre los aceros C1, C2, C4, C5, C6, y C14 expuestos durante 2 años en los ambientes rural y marino.

A continuación comentamos algunos de ellos, concretamente los correspondientes al acero C14 expuesto en las tres atmósferas.

.

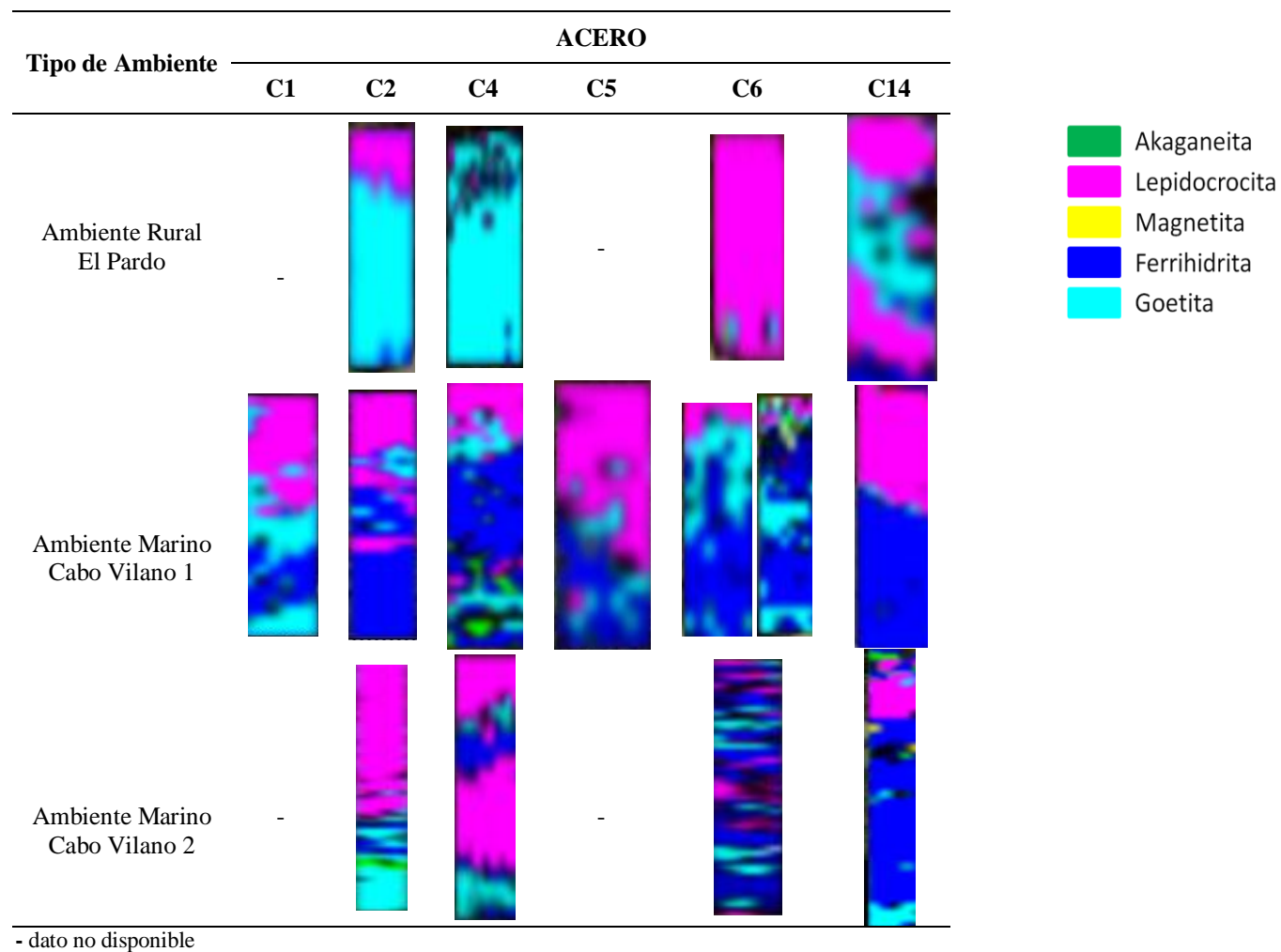


Figura 66. Mapas Raman obtenidos de las herrumbres formadas sobre diferentes aceros expuestos durante 2 años en los ambientes rural (El Pardo) y marino (Cabo Vilano 1 y 2).

En la Figura 67 se observa la distribución de fases en la herrumbre formada sobre el acero C14 expuesto durante dos años en el ambiente rural. Se evidencia la presencia de lepidocrocita como fase mayoritaria tanto en la región interna como en la región externa de la capa de corrosión. La goetita se localiza en menor extensión que la lepidocrocita, en una zona intermedia de la capa de herrumbre, en tanto que la ferrihidrita se encuentra en menor proporción y cerca del metal base.

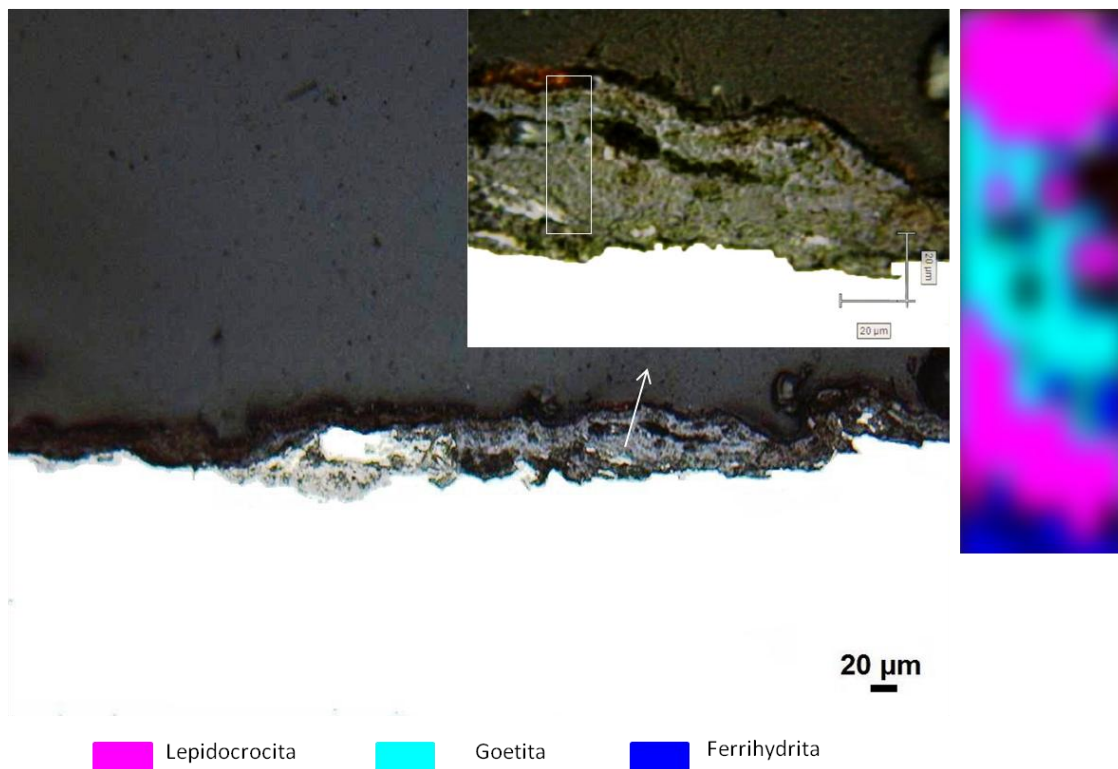


Figura 67. Mapa Raman obtenido de la herrumbre formada en el acero C14 expuesto en la atmósfera rural de El Pardo. Al lado izquierdo se presenta la imagen de microscopía óptica y la zona de análisis, y al lado derecho la distribución de las fases encontradas.

En la Figura 68 observamos una distribución de fases diferente a la mostrada anteriormente. Esta corresponde al acero C14 expuesto durante dos años en el ambiente marino de Cabo Vilano 1. La figura muestra la presencia mayoritaria de dos fases, localizadas claramente en dos zonas, una zona grisácea clara, que se corresponde con la ferrihidrita y está ubicada en la parte interna, y otra zona externa, oscura rojiza, que se corresponde con la lepidocrocita. Entre ambas hay pequeños islotes de goetita.

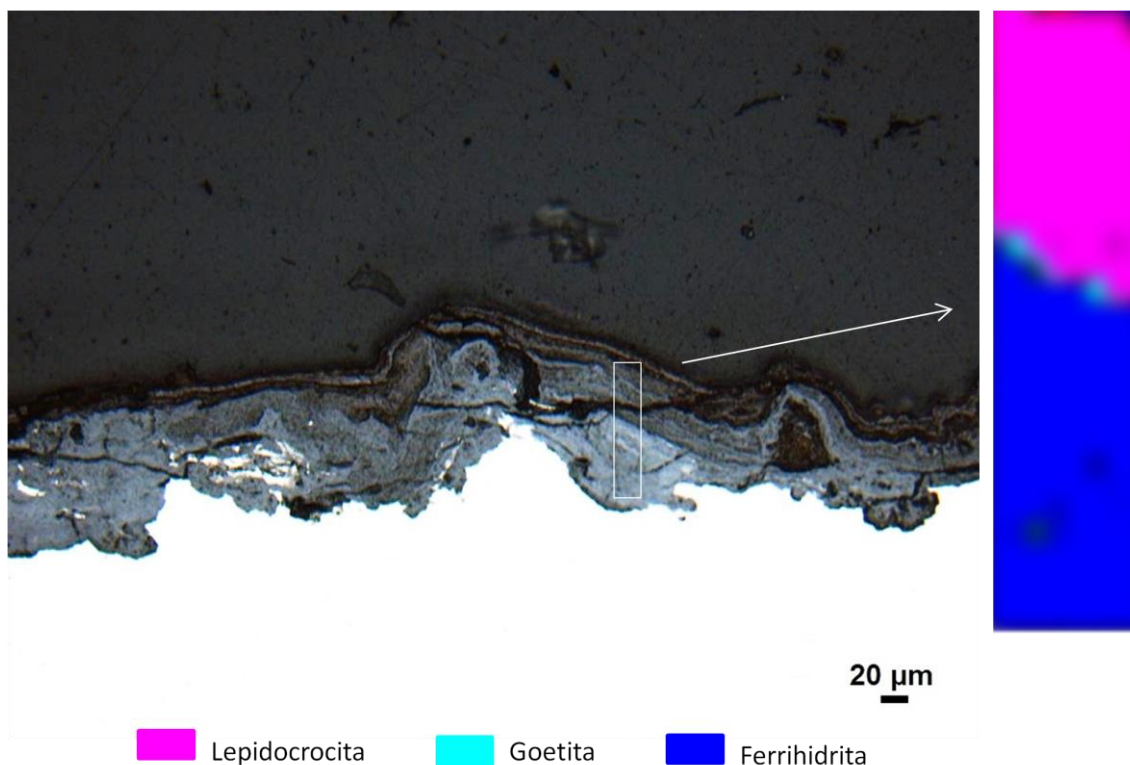


Figura 68. Mapa Raman obtenido de la herrumbre formada en el acero C14 expuesto durante dos años en la atmósfera marina de Cabo Vilano 1. Obsérvese la imagen de microscopía óptica y zona de análisis (lado izquierdo) y distribución de las fases encontradas (lado derecho).

Por último, en la Figura 69 se muestra la distribución de fases en el acero C14 expuesto durante dos años en el ambiente marino de Cabo Vilano 2. En esta Figura observamos una distribución de fases totalmente diferente a las descritas anteriormente. Se observa que la zona más interna está compuesta por goetita, en contacto con el metal base, y algo más al interior una fase mayoritaria de ferrihidrita. La lepidocrocita y los pequeños islotes de akaganeita y magnetita se localizan en la parte más externa de la capa de corrosión.

En ocasiones se observan algunas zonas oscuras (negras) en los mapas. Ello es debido a la presencia de grietas o huecos, donde la adquisición de la señal está un poco distorsionada.

En la Figura 66 presentada anteriormente se mostraron los diferentes mapas Raman obtenidos para los distintos aceros expuestos durante dos años en los ambientes rural y marino de Cabo Vilano 1 y 2. De su análisis se entresacan las siguientes generalizaciones:

- En general se observa que la herrumbre que se ha formado sobre los aceros está estructurada en dos capas, una capa externa de color marron- anaranjada, que se corresponde totalmente con lepidocrocita, y una capa interna de color gris oscuro compuesta de ferrihidrita y goetita en una proporción que varía dependiendo del ambiente y del tipo de acero.
- Ambiente rural. Observamos la presencia mayoritaria de goetita en la capa de productos de corrosión formada en los aceros C2 y C4, mientras que en el acero C6 se observa la presencia mayoritaria de lepidocrocita. El acero C14 presenta una mezcla de ambas fases.
- Ambiente marino de Cabo Vilano 1. Se observa la presencia de ferrihidrita en la parte interna de la capa de productos de corrosión, siendo esta más abundante en los aceros C2, C5 y C14. En los restantes aceros se observa una mezcla de ferrihidrita, goetita y lepidocrocita.
- Ambiente marino de Cabo Vilano 2. Se observa en los aceros C2 y C4 la presencia mayoritaria de lepidocrocita, mientras que en los aceros C6 y C14 se observa una mezcla de fases de lepidocrocita, goetita y ferrihidrita.
- La presencia de akaganeita se observa en los ambientes marinos, lo cual evidencia la presencia de cloruros en el ambiente y que son retenidos en las grietas formadas en los productos de corrosión (cerca del metal base) o en las irregularidades de la superficie externa de la herrumbre.
- También se ha observado en ocasiones en las atmósferas marinas la presencia de pequeños islotes de magnetita en la región intermedia de la capa de herrumbre.

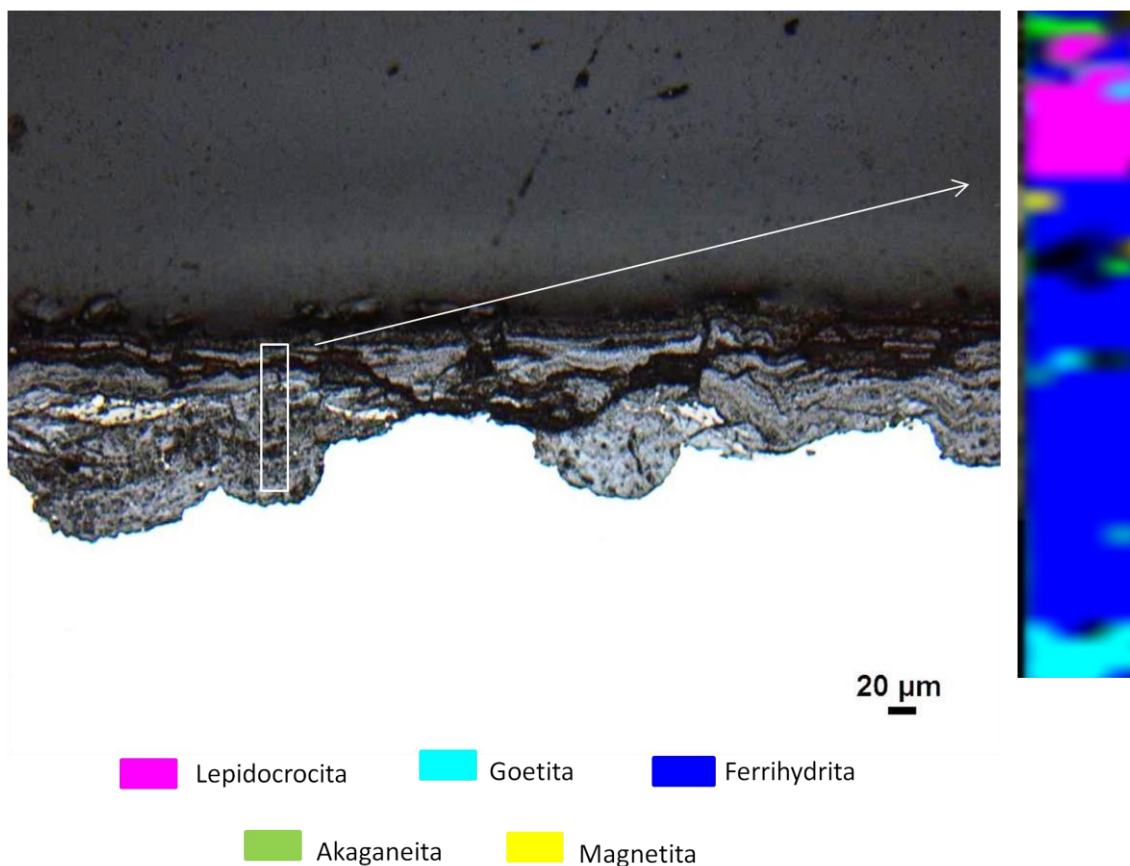


Figura 69. Mapas Raman obtenido de la herrumbre formada en el acero C14 expuesto durante dos años en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2. Al lado izquierdo se presenta la imagen de microscopía óptica y zona de análisis, y al lado derecho, la distribución de las fases encontrada.

4.1.7. Distribución de los elementos aleantes en la capa de herrumbre

Se realizaron análisis *SEM-EDS* a las herrumbres formadas sobre los distintos aceros patinables seleccionados que fueron expuestos durante 2 y 3 años en los ambientes rural, industrial y marino. Los análisis correspondientes a las probetas expuestas dos años en las atmósferas se realizaron en el Laboratoire "Archéomatériaux et Prévision de l'Altération" (LAPA), de la CEA en Francia, en tanto que los correspondientes a tres años de exposición se realizaron en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del CENIM (CSIC).

Los elementos mayoritarios detectados en los productos de corrosión formados fueron obviamente el hierro y el oxígeno. Elementos como Ni, Cr y Cu también fueron detectados y cuantificados, aunque solamente en el acero que tenía altas

concentraciones de dichos elementos (acero C14), dados los límites de detección del equipo utilizado.

La Figura 70 presenta los mapas de rayos X del acero C14 expuesto durante dos años en los ambientes rural de El Pardo y marino de Cabo Vilano 1 y 2. Mediante ellos se puede conocer la distribución cualitativa de los distintos elementos aleantes en la capa de herrumbre. Las zonas más claras están asociadas con enriquecimientos en dicho elemento dentro de la herrumbre formada.

Así, el Ni y el Cu parecen distribuirse en toda la capa de herrumbre, aunque también pueden en ocasiones observarse pequeñas zonas de concentración de ambos elementos. El Cr, en cambio, tiende a concentrarse en la zona interna de la capa de herrumbre.

La Figura 71 muestra los mapas de rayos X para el acero C14 expuesto durante 3 años en el ambiente rural de El Pardo, industrial de Kopisty y marino de Cabo vilano 1. Se observa una tendencia similar a la observada anteriormente al cabo de dos años de exposición (Figura 70): el Ni y el Cu parecen distribuirse homogéneamente en toda la capa de herrumbre, en tanto que el Cr tiende a concentrarse en zona interna de la capa de herrumbre.

Además, se realizaron medidas puntuales por SEM/EDS para cuantificar la concentración de Ni y Cr en las diferentes zonas de la herrumbre formada sobre el acero C14 expuesto durante dos años en el ambiente rural de El Pardo y marino de Cabo Vilano 1 y 2. La Figura 72 muestra las tendencias en la distribución de Ni y Cr. Hay que destacar que se hicieron barridos desde la parte más interna hasta la más externa de la capa de herrumbre, mostrando en la figura únicamente las medidas en donde las concentraciones de Ni y Cr estaban por encima del límite de detección del equipo. Se confirma de nuevo las tendencias del Ni a distribuirse en toda la capa de herrumbre formada y del Cr a concentrarse en la zona interna. Observaciones, en el acero C7 también mostraron que el Cr tendía a concentrarse en la zona interna de la capa de herrumbre (Figura 73).

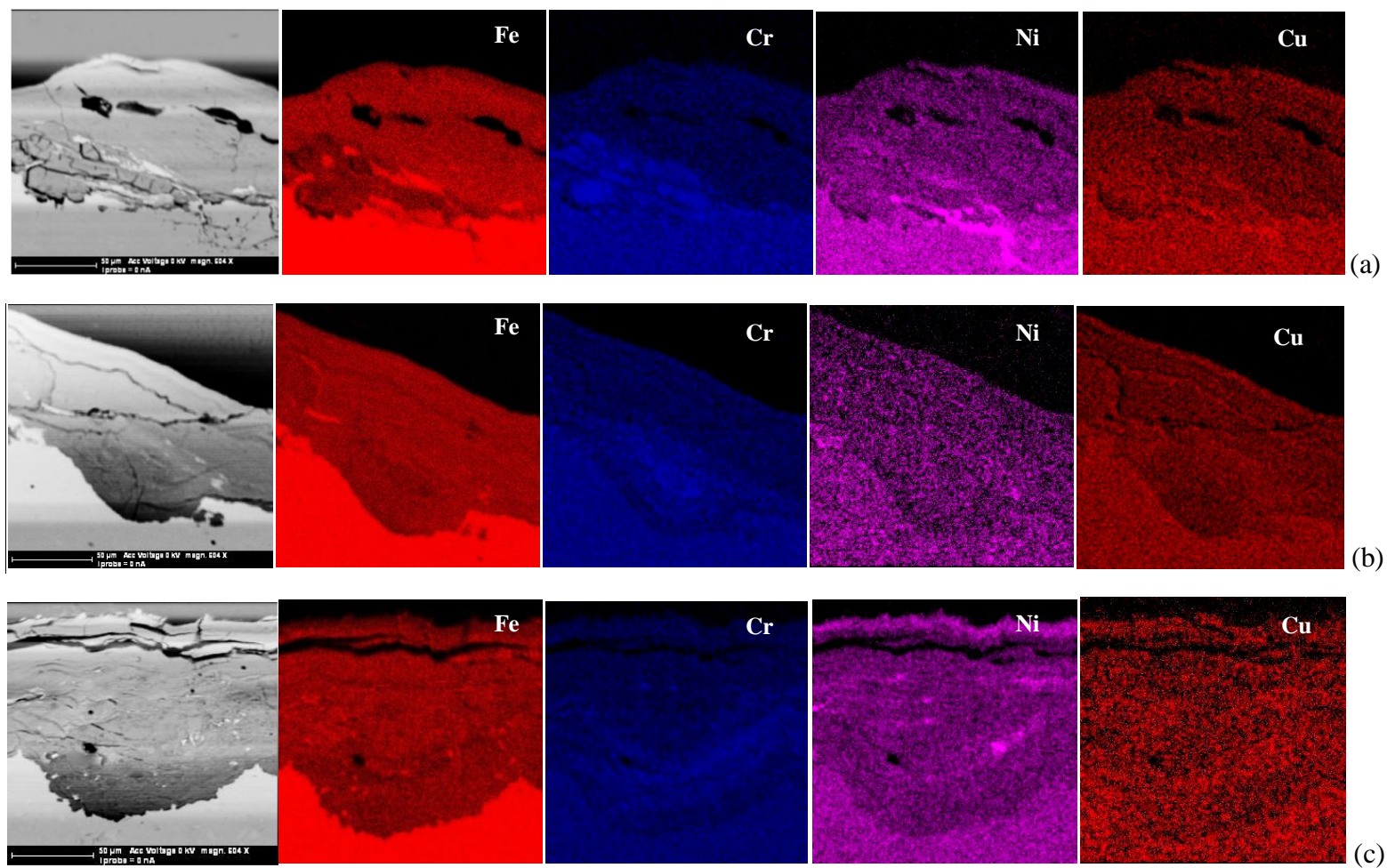


Figura 70. Distribución de los elementos aleantes dentro de la herrumbre formada sobre el acero C14 expuesto durante dos años en: a) Atmósfera rural de El Pardo, b) Atmósfera marina de Cabo Vilano 1, y c) Atmósfera marina de Cabo Vilano 2.

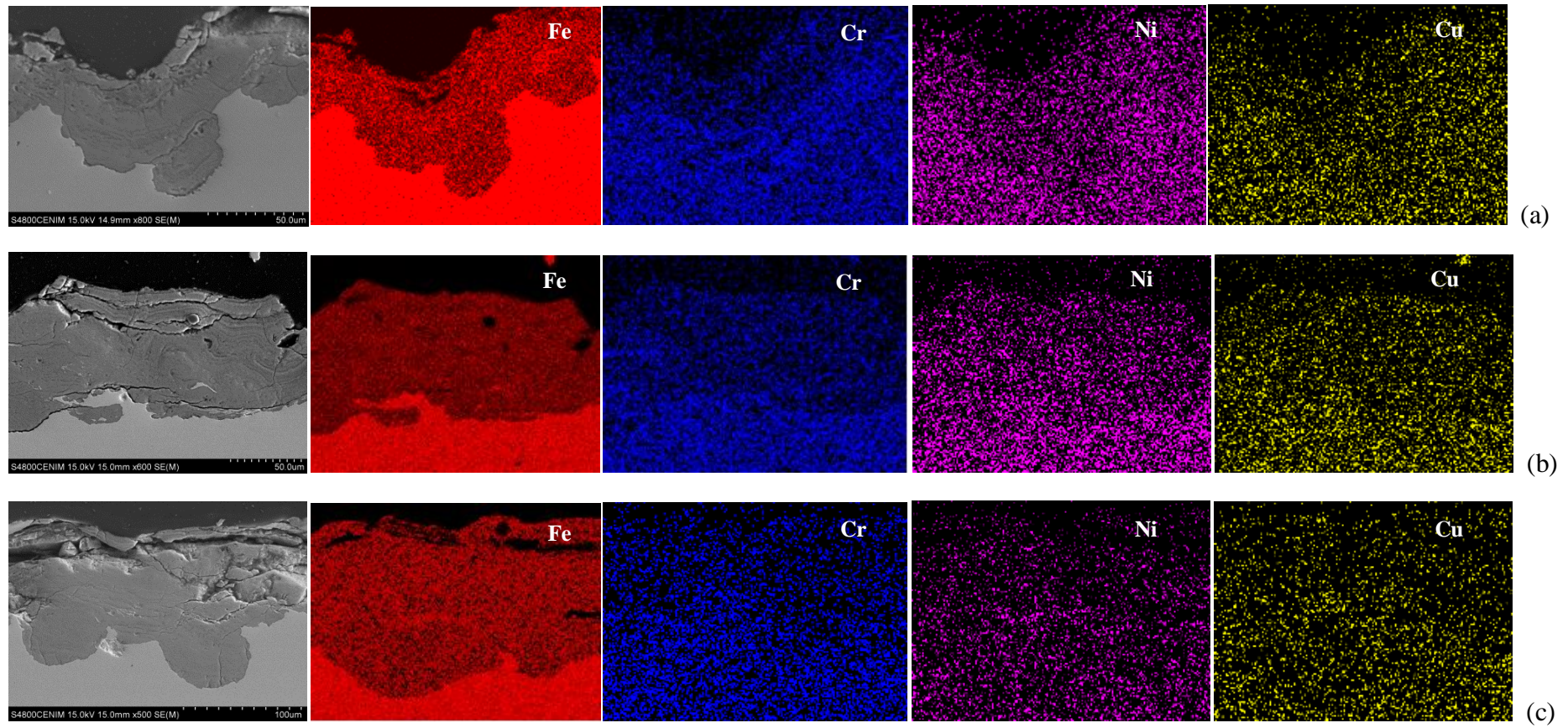


Figura 71. Distribución de los elementos aleantes dentro de la herrumbre formada sobre el acero C14 expuesto durante 3 años en: a) Atmósfera rural de El Pardo, b) Atmósfera industrial de Kopisty, c) Atmósfera marina de Cabo Vilano 1.

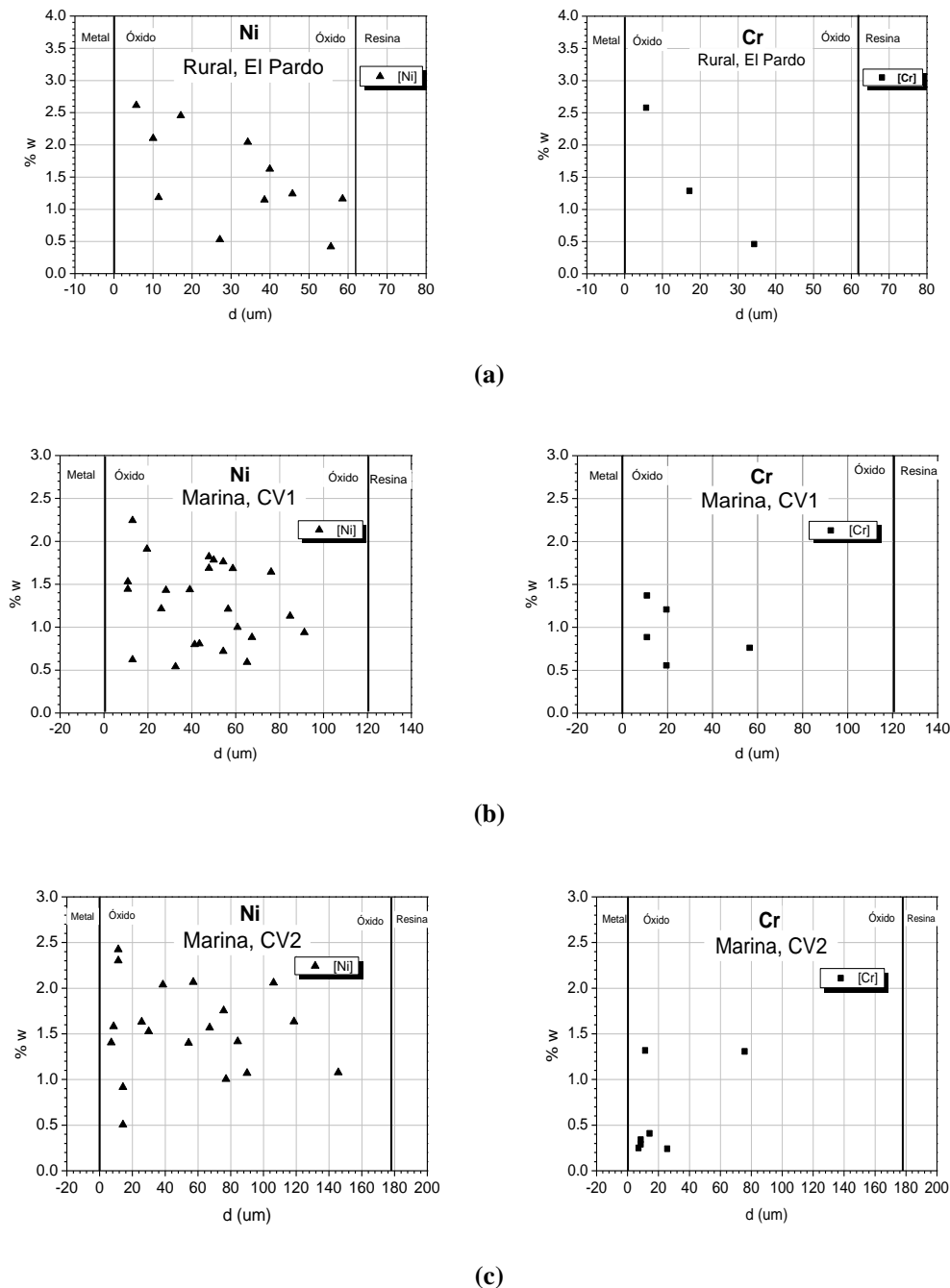


Figura 72. Medidas de concentración del Ni y Cr en la herrumbre formada sobre el acero C14 expuesto durante dos años en los ambientes: (a) Rural de El Pardo (b) Marino de Cabo Vilano 1 y c) Marino de Cabo Vilano 2. %w: porcentaje en peso; d: distancia a la interfase metal/óxido.

Elementos como el Cl, Na, Mg y Ca, típicos del aerosol marino, fueron igualmente detectados en los productos de corrosión formados.

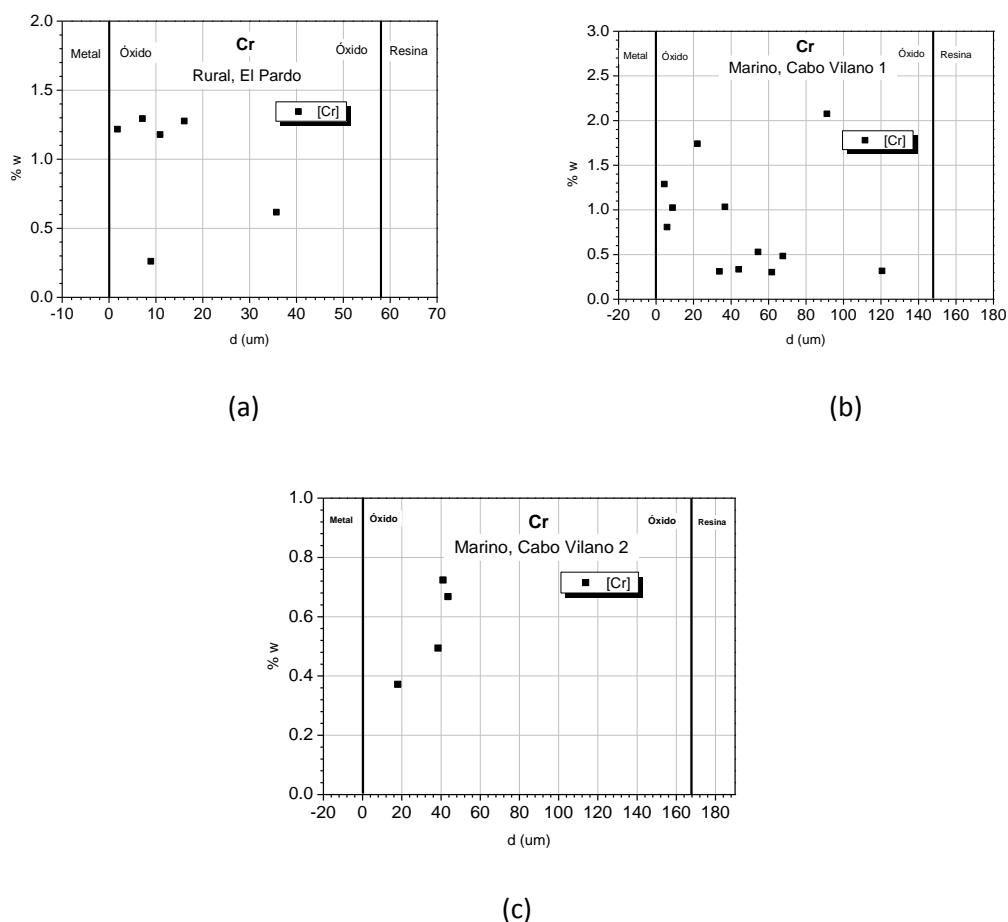


Figura 73. Medidas de concentración del Cr en la herrumbre formada sobre el acero C7 en los ambientes: (a) Rural de El Pardo (b) Marino de Cabo Vilano 1 y c) Marino de Cabo Vilano 2. %w: porcentaje en peso; d: distancia a la interfase metal/óxido.

La Figura 74 muestra mapas de rayos X del Cl en el acero C14 expuesto en los ambientes marinos. Las zonas más claras están asociadas a una mayor concentración de este elemento dentro de la herrumbre formada. Asimismo, en la Figura 75 se muestra la distribución del Cl en la herrumbre formada sobre el acero C4 expuesto en el ambiente marino de Cabo Vilano 1.

Obsérvese que el cloro tiende a quedar retenido en la zona externa de la capa de herrumbre (Figura 74) o a concentrarse en la zona interna de la herrumbre (Figura 75), próximo a grietas existentes en la capa de herrumbre que han facilitado su migración disuelto en la humedad condensada, lluvia, etc. Los porcentajes obtenidos para este elemento en las diferentes zonas oscilan entre 1y 2% en peso.

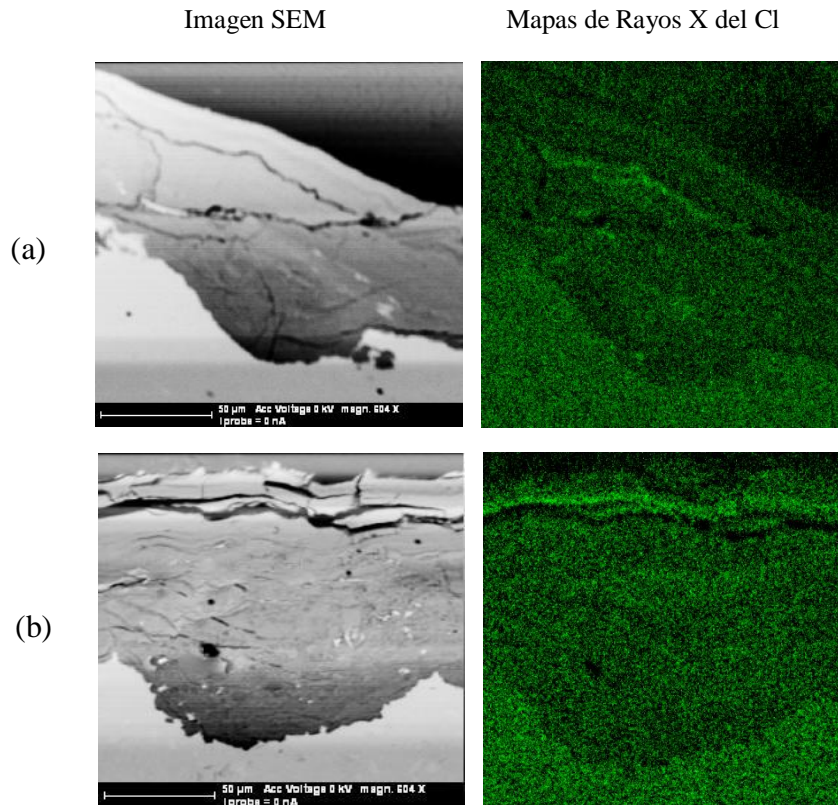


Figura 74. Distribución del Cl en la herrumbre formada en el acero C14 expuesto durante dos años en los ambientes marinos de Cabo Vilano 1 (a) y Cabo Vilano 2 (b).

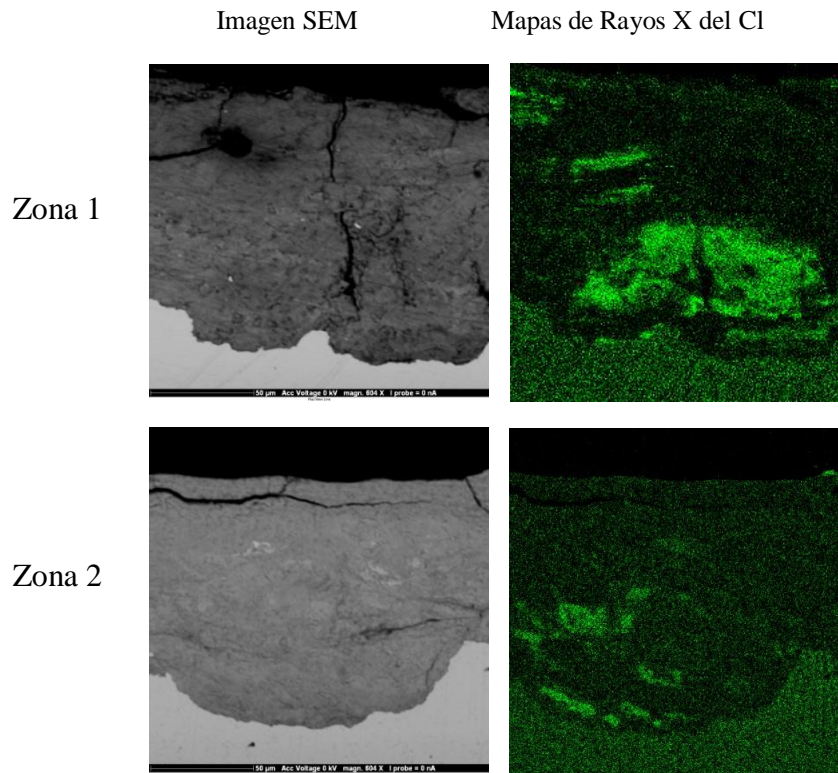


Figura 75. Distribución del Cl en dos zonas de la herrumbre formada en el acero C4 expuesto durante dos años en el ambiente marino de Cabo Vilano 1.

4.2. ENSAYO DE CORROSIÓN ACELERADA “Cebelcor”

4.2.1. Corrosión (pérdida de masa)

Este ensayo permitió estudiar en el laboratorio, de un modo rápido (30 días), el comportamiento de los aceros patinables frente a condiciones atmosféricas simuladas. La Figura 76 muestra las tasas de corrosión para los diferentes aceros patinables expuestos en los distintos ambientes simulados.

La simulación de las atmósferas rurales mediante inmersión en agua destilada no resultó adecuada. El acero al carbono sin alear, del que se esperaba una mayor corrosión a tenor de los resultados obtenidos en la atmósfera, resultó ser el que presentaba menor corrosión; la causa de ello está motivada por el fuerte impedimento que el agua destilada ocasionaría para el establecimiento de micropilas de corrosión sobre la superficie metálica, debido a su baja conductividad, lo que ha influido notablemente en el resultado obtenido. El proceso de corrosión pasa a estar controlado por la resistencia óhmica del medio electrolítico, de ahí que apenas se observen diferencias de comportamiento entre los diferentes aceros, cuyas corrosiones son muy bajas. Por todo ello, al pasar a comentar el comportamiento de los aceros en las distintas atmósferas simuladas, no haremos mención a las atmósferas rurales.

De la Figura 76 se puede inferir que a medida que se incrementa la concentración de cobre (aceros C1, C2 y C3) hay una tendencia a que el acero presente menor corrosión en los ambientes simulados, especialmente en el acero C3 (Cu 1,06%). En cuanto al cromo (aceros C1 y C7) se observa la tendencia de un aumento de la velocidad de corrosión con el contenido en este aleante, al pasar de 0,08 a 0,50%.

Un aumento del contenido en níquel (aceros C4, C5, y C6), cuando el contenido en Cu es bajo (0,27%), únicamente tiene una cierta influencia (menor corrosión) en la atmósfera simulada marina severa. Cuando la concentración de cobre es más elevada (0,56%), aceros C8, C9 y C10 o bien además hay un mayor contenido en cromo (0,50%), aceros C12, C13 y C14, se observa una reducción importante de la velocidad de corrosión al aumentar el contenido de níquel del 1 al 3%, especialmente a la mayor concentración de este elemento.

Resultados

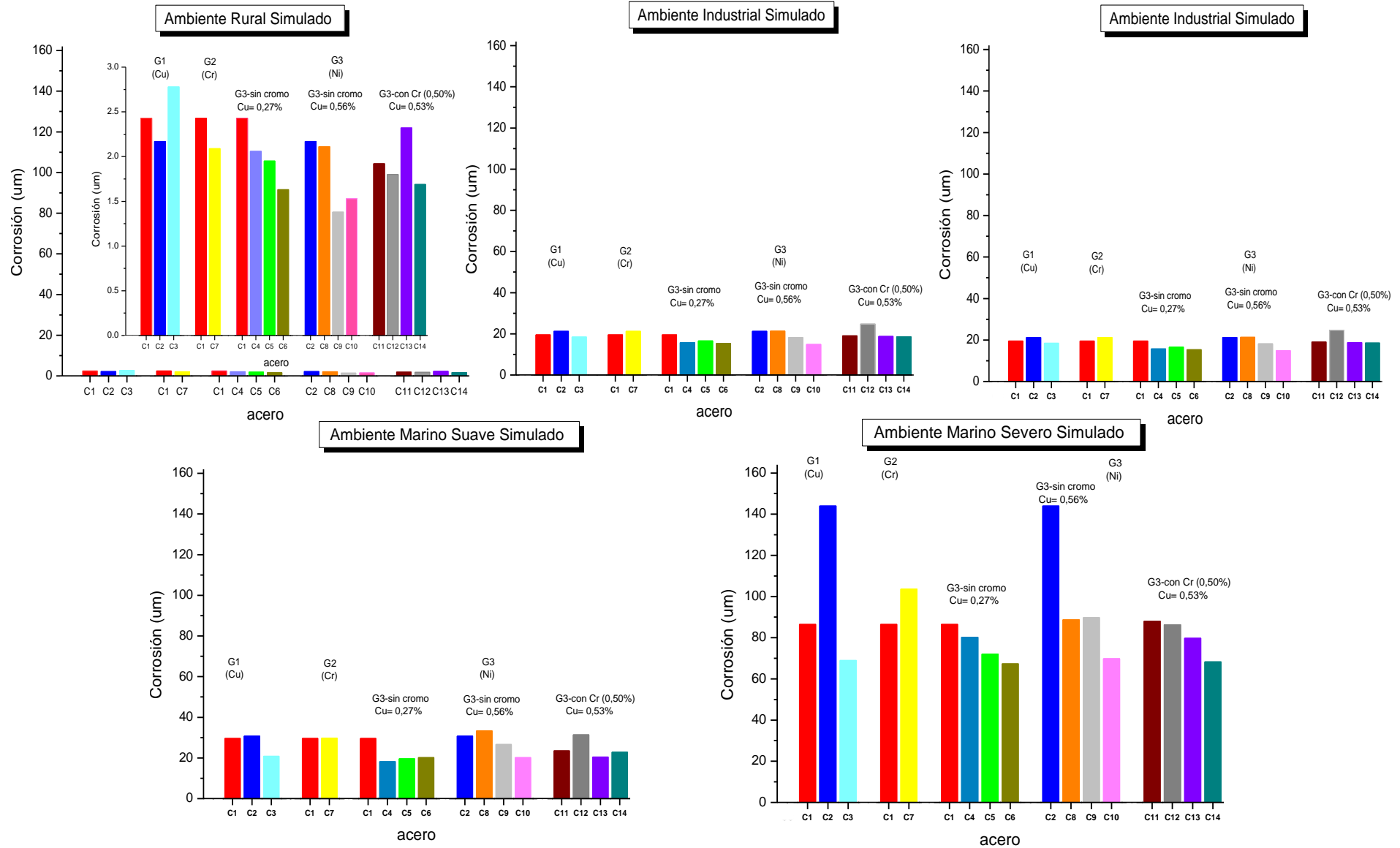


Figura 76. Pérdidas de masa, corrosión (µm) de los distintos aceros patinables después de 30 días de exposición en el ensayo Cebelcor.

En el apartado de discusión de resultados se comentará la evolución de la velocidad de corrosión de los distintos aceros con el tiempo de exposición.

En cuanto a la agresividad de las distintas soluciones con las que se han intentado simular las diferentes atmósferas naturales, no se observan grandes diferencias en las correspondientes a las atmósferas urbana, industrial o marina suave. La agresividad correspondiente a la atmósfera rural es prácticamente nula y por el contrario, la correspondiente a la atmósfera marina severa, resultó ser la más corrosiva de todas.

4.2.2. Coloración y textura de la herrumbres

La Figura 77 muestra el aspecto superficial de las pátinas formadas durante los 30 días de exposición en los diferentes ambientes simulados: rural, urbano, industrial y marino (suave y severo). Para facilitar el análisis, al igual que en los ensayos atmosféricos se seleccionaron los mismos 7 aceros (C1, C2, C4, C5, C6, C7 y C14).

En cuanto al color, las capas de herrumbre adquieren tonalidades más oscuras conforme se incrementa el contenido de Ni en la aleación (aceros C4, C5, C6 y C14), del mismo modo que ocurría en los ensayos naturales. Las tonalidades más claras (color anaranjado) las presentan los acero C1 y C2 (aceros al cobre) y el acero C7 (aleado con cromo).

Respecto a las texturas de las pátinas se aprecian diferencias en función del ambiente simulado de exposición. Se observan pátinas con texturas más lisas (aspecto más homogéneo y granulometría más fina) en las atmósferas rural, urbana e industrial, mientras que en las atmósferas marinas se observan texturas más rugosas, con aspecto más heterogéneo y granulometría más grosera conforme mayor es el grado de corrosividad del ambiente.


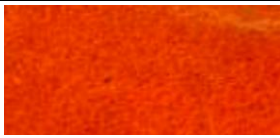
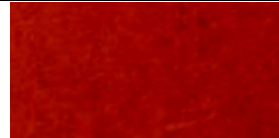


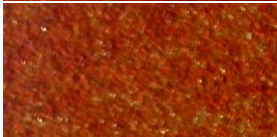
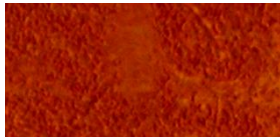
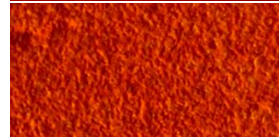


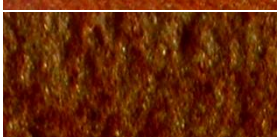

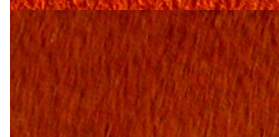

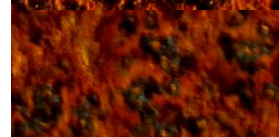
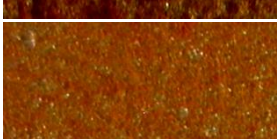
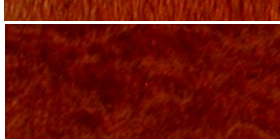


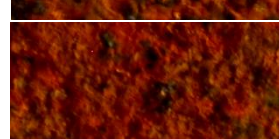
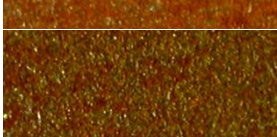
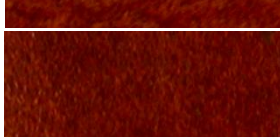
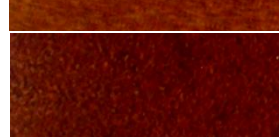


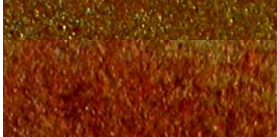
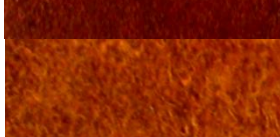
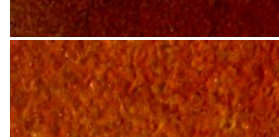


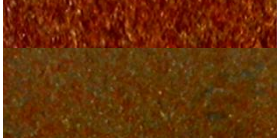

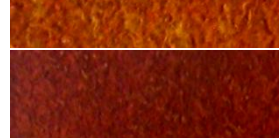


Acero	Rural	Urbana	Industrial	Marina Suave	Marina Severa
C1					
C2					
C4					
C5					
C6					
C7					
C14					

Figura 77. Coloración y textura de las pátinas formadas sobre los aceros en los diferentes ambientes simulados, después de 30 días de exposición.

4.2.3. Naturaleza de los productos de corrosión

A continuación se expone la caracterización realizada de las fases presentes en las capas de corrosión formadas sobre los aceros seleccionados expuestos durante 30 días en los diferentes ambientes simulados. Solo haremos referencia a los ambientes simulados rural, industrial y marino suave, cuyas atmósferas simuladas eran más parecidas a las atmósferas reales.

DRX

Atmósfera rural (simulada)

La Figura 78 muestra los espectros de difracción de rayos X obtenidos con los productos de corrosión formados sobre los distintos aceros en el ensayo acelerado Cebelcor.

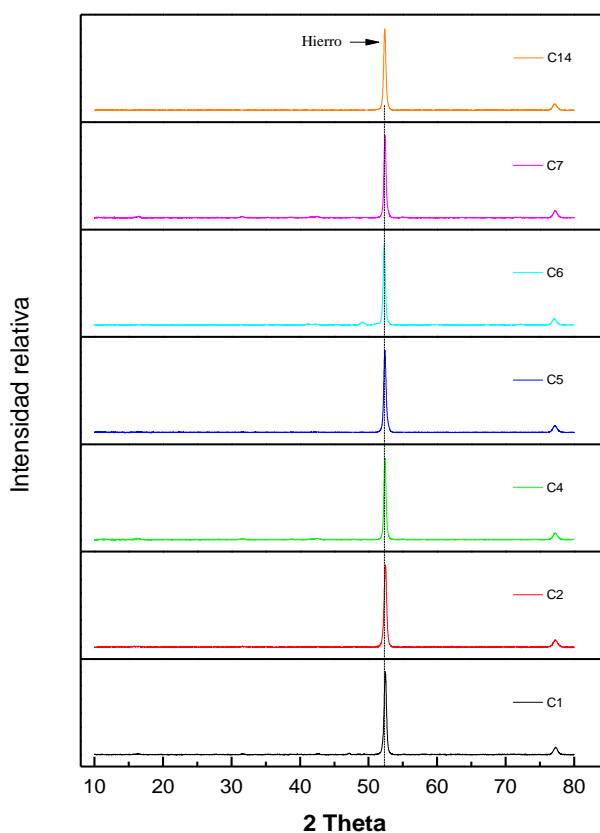


Figura 78. Difractogramas de rayos X de los productos de corrosión formados sobre los aceros después de 720h de exposición en la atmósfera rural simulada del ensayo Cebelcor.

Los difractogramas obtenidos muestran la presencia de solo un máximo de difracción asociado al pico de hierro para todos los aceros. Por tanto, bajo las condiciones de ensayo no se observa la formación de óxidos y oxihidróxidos comunes a las herrumbres formadas en las atmósferas naturales. Por ende, el análisis semicuantitativo realizado muestra la presencia de un 100% de hierro, hecho que demuestra la muy baja agresividad de la solución empleada en la simulación de esta atmósfera.

Atmósfera Industrial (simulada)

Los análisis de DRX de las herrumbres formadas en el ambiente simulado industrial del ensayo Cebelcor muestran la presencia de las mismas fases encontradas en los aceros expuestos en los ensayos atmosféricos, junto con la hematita, que no es un producto de corrosión muy común en los estudios de corrosión atmosférica. La Figura 79 muestra los difractogramas obtenidos.

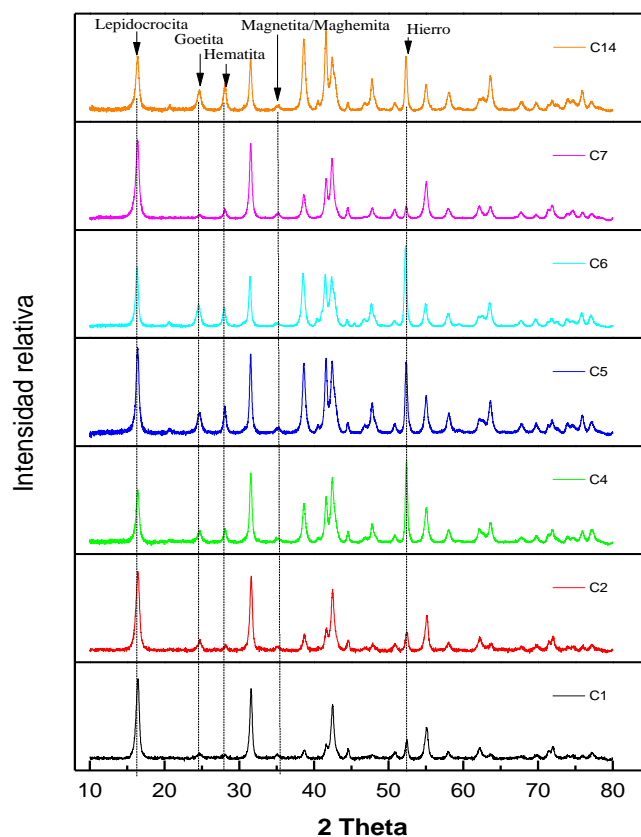


Figura 79. Difractogramas de rayos X de los productos de corrosión formados sobre los aceros después de 720h de exposición en la atmósfera industrial simulada del ensayo Cebelcor.

Aparece lepidocrocita como constituyente mayoritario (mayor intensidad del máximo de difracción), goetita y hematita como componentes intermedios y magnetita y/o maghemita como constituyentes minoritarios, que no es posible determinar de manera independiente como ha sido referido anteriormente.

La fase lepidocrocita identificada muestra un pico de intensidad casi constante con independencia de la composición del acero, mientras que los picos de difracción de la goetita y hematita presentan un aumento en intensidad a medida que la concentración de Ni incrementa.

Por otro lado, el máximo de difracción asociado al hierro presenta menores intensidades con respecto al ambiente simulado rural, debido a la mayor velocidad de corrosión y, por tanto, a los mayores espesores de herrumbre. De entre los distintos aceros, los aceros con mayor contenido en Ni muestran las mayores intensidades del pico del hierro debido al menor espesor de su herrumbre (comparar aceros C1 y C6).

La Figura 80 muestra los resultados obtenidos en el análisis semicuantitativo realizado por el método RIR.

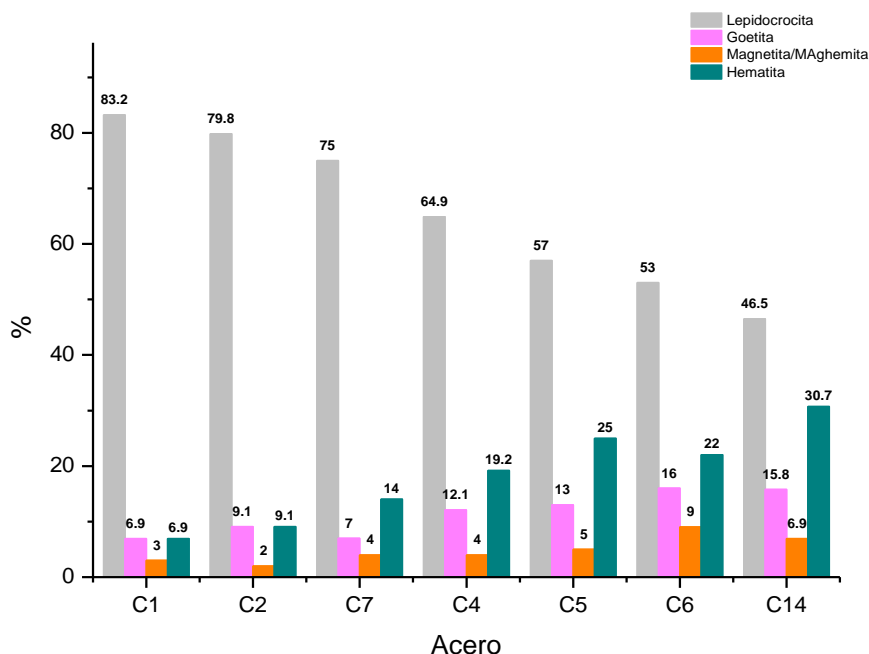


Figura 80. Análisis semicuantitativo realizado mediante DRX (método RIR) de los productos de corrosión formados sobre aceros patinables después de 720h de exposición en la atmósfera industrial simulada del ensayo Cebelcor.

Se observa que la fase lepidocrocita es el producto de corrosión mayoritario en la herrumbre, la goetita y la hematita los componentes intermedios, la magnetita y/o maghemita está presente de manera minoritaria. Los porcentajes de lepidocrocita disminuyen y los de goetita, hematita y magnetita/maghemita aumentan a medida que la concentración de Ni incrementa en el acero (aceros C4, C5, C6 y C14), registrándose mayores aumentos en la hematita. Los porcentajes de magnetita/maghemita también aumentan en comparación a los obtenidos para los aceros expuestos en los ensayos atmosféricos naturales. La relación de goetita/lepidocrocita aumenta con el contenido de Ni en el acero.

A diferencia de los resultados obtenidos en la atmósfera, en el ensayo Cebelcor si se observa un efecto, aunque pequeño, del aumento del contenido en Cu (C2) o Cr (C7).

Atmósfera Marina Suave

La Figura 81 muestra los difractogramas obtenidos de las herrumbres formadas en los diferentes aceros patinables.

Se han identificado los mismos productos de corrosión que en la atmósfera anterior: lepidocrocita, goetita, hematita, y magnetita o maghemita. Se observa claramente que la intensidad del pico de la lepidocrocita disminuye gradualmente para aquellos aceros que tienen en su composición Ni (aceros C4, C5, C6 y C14).

La Figura 82 muestra el análisis semicuantitativo realizado con el método RIR, de las fases presentes en la herrumbre formada en los aceros estudiados.

Puede apreciarse que la lepidocrocita es la fase más abundante en todos los aceros disminuyendo notablemente a medida que las concentraciones de Ni aumentan. Por el contrario, la goetita y la hematita aumentan, teniendo un mayor incremento esta última. La relación de goetita/lepidocrocita aumenta. Los porcentajes de magnetita/maghemita son también superiores al de las herrumbres formadas en los ensayos naturales de exposición atmosférica

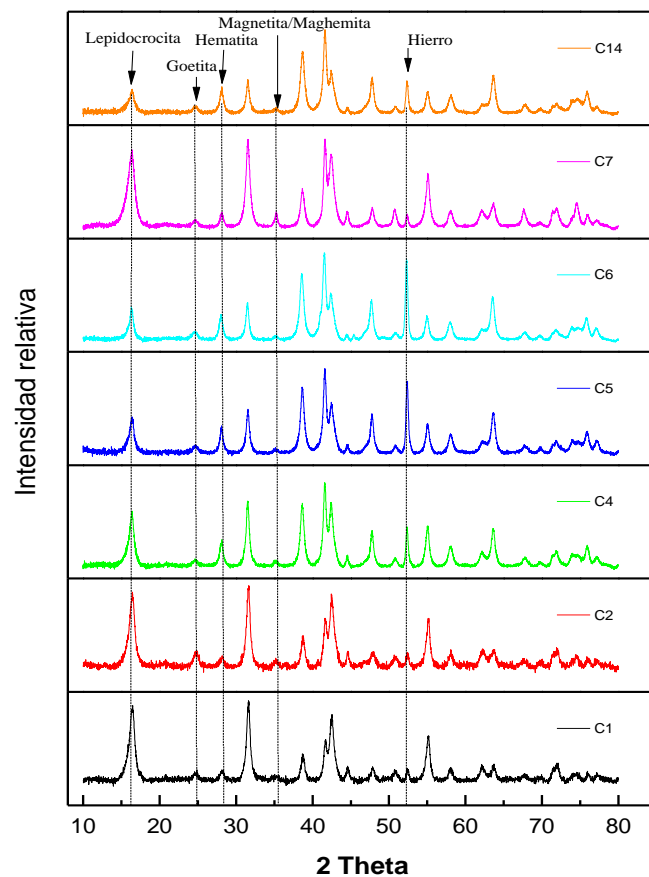


Figura 81. Difractogramas de rayos X de los productos de corrosión formados sobre los aceros después de 720h de exposición en la atmósfera marina suave simulada del ensayo Cebelcor.

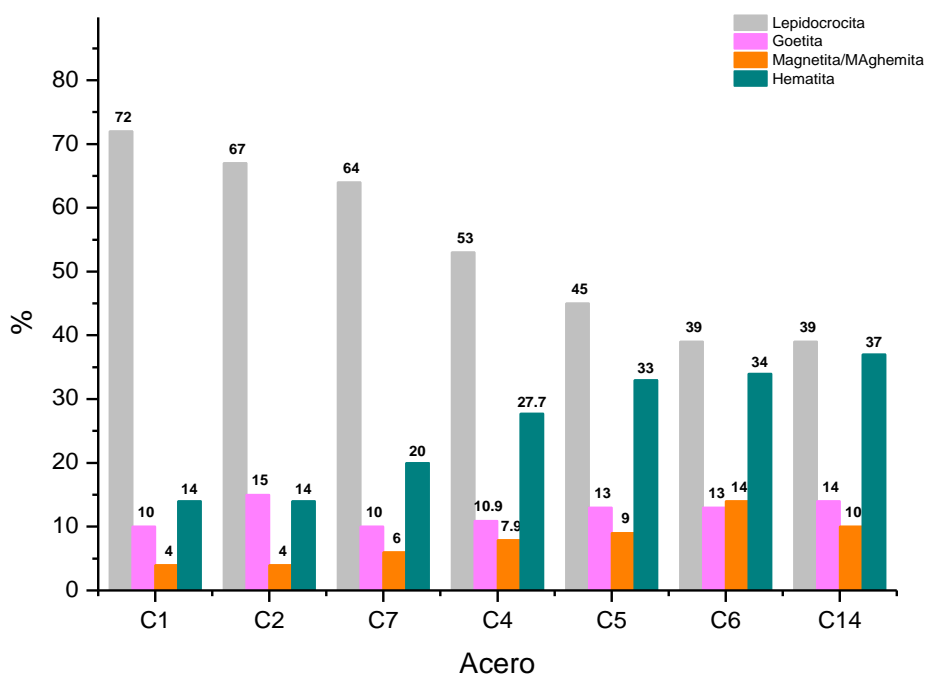


Figura 82. Análisis semicuantitativo realizado mediante DRX (método RIR) de los productos de corrosión formados sobre aceros patinables después de 720h de exposición en la atmósfera marina suave simulada del ensayo Cebelcor.

4.2.4. Estructura de las capas de herrumbres

Dada la baja agresividad del ambiente rural simulado, la herrumbre formada sobre los aceros patinables no está totalmente consolidada y diferenciada en subcapas. La Figura 83 muestra las fotografías realizadas por microscopía óptica con luz polarizada de las herrumbres formadas sobre los aceros C2 y C7 en el ambiente rural.

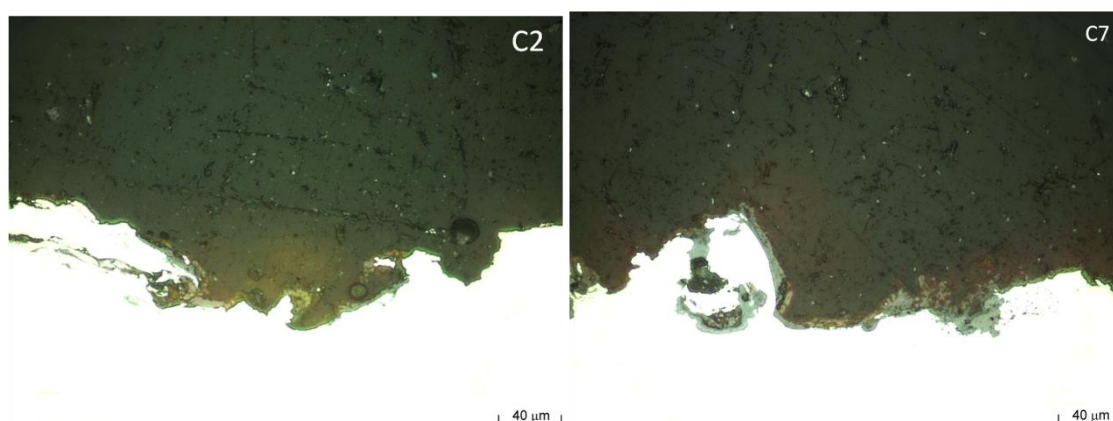


Figura 83. Microfotografías ópticas con luz polarizada obtenidas para los aceros C2 y C7 expuestos durante 30 días en el ambiente rural simulado del ensayo Cebelcor.

Las herrumbres formadas en los ambientes industrial y marino suave simulados se muestran en las Figuras 84 y 85 respectivamente. Se observan herrumbres estratificadas, diferenciándose dos capas, una interna de color grisáceo y otra externa de color naranja oscura.

La capa externa formada sobre los aceros en ambos ambientes parece ser más porosa y de mayor espesor en comparación con la capa externa formada en los mismos aceros expuestos en los ensayos atmosféricos naturales. Cabe destacar que para un mismo ambiente el espesor de la capa externa formada sobre los aceros C6 y C14 (de más alto contenido en Ni) es menor que el de los restantes aceros.

En general, se observa la formación de pátinas algo diferenciadas entre el ensayo Cebelcor y los ensayos atmosféricos.

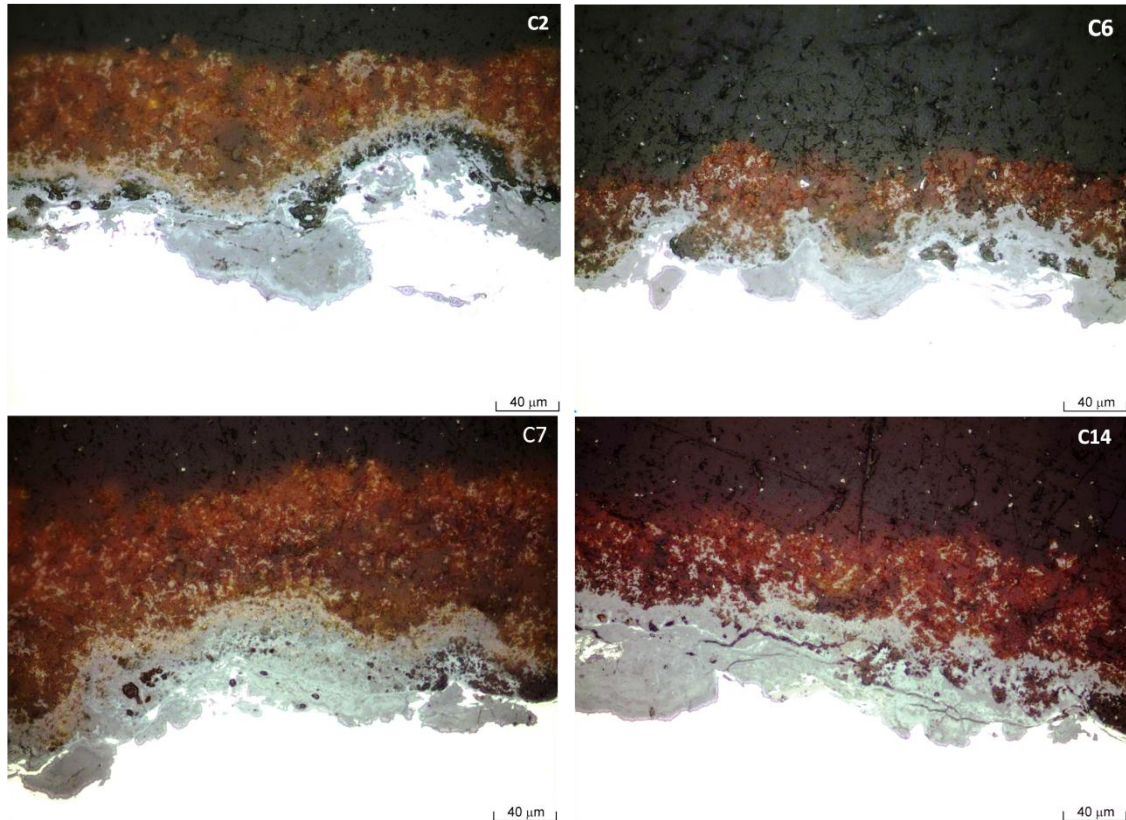


Figura 84. Microfotografías ópticas con luz polarizada obtenidas para los aceros C2, C6, C7 y C14 expuestos durante 30 días en el ambiente industrial simulado del ensayo Cebelcor.

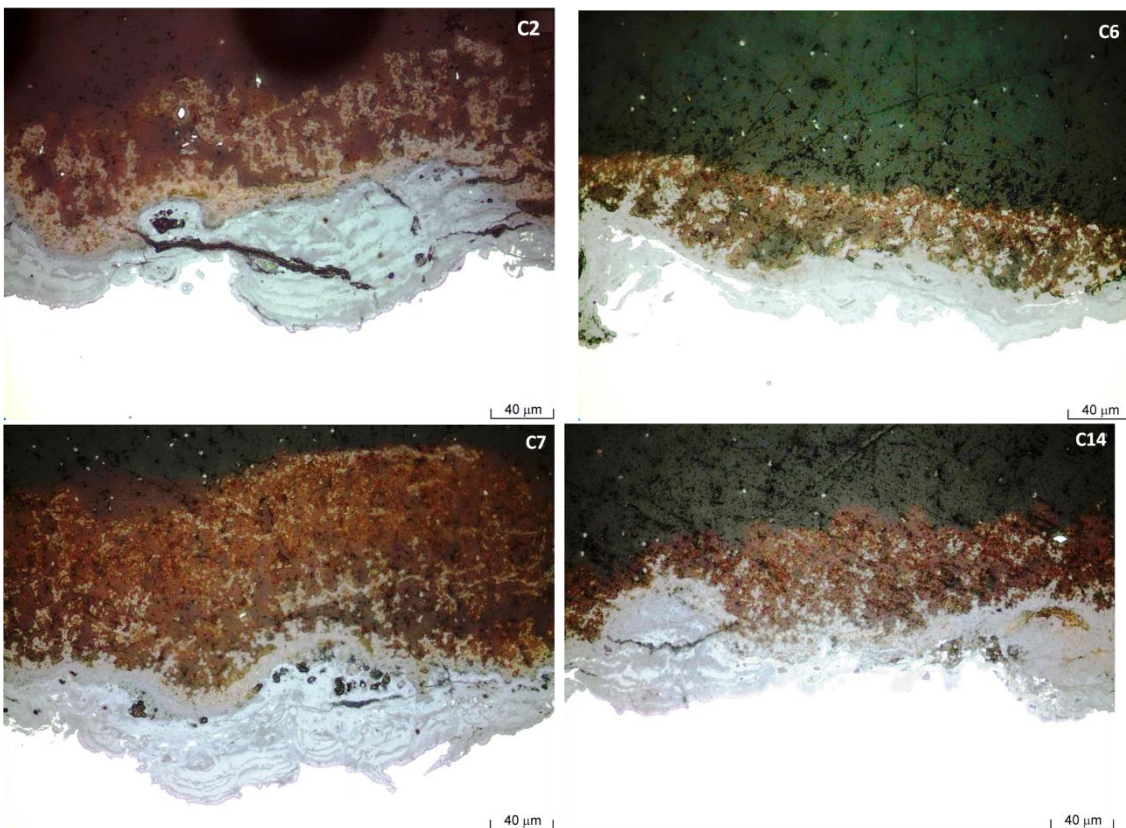


Figura 85. Microfotografías ópticas con luz polarizada obtenidas para los aceros C2, C6, C7 y C14 expuestos durante 30 días en el ambiente marino suave simulado del ensayo Cebelcor.

La evaluación realizada del grado de compactación de las herrumbres formadas sobre los aceros patinables expuestos en el ensayo Cebelcor se muestra en la Figura 86. Aun existiendo una gran dispersión de los resultados, se observan claramente porcentajes de grietas/poros notablemente mayores que los obtenidos en los ensayos atmosféricos naturales (ver Figura 62), no habiendo diferencias ostensibles entre ambos ambientes.

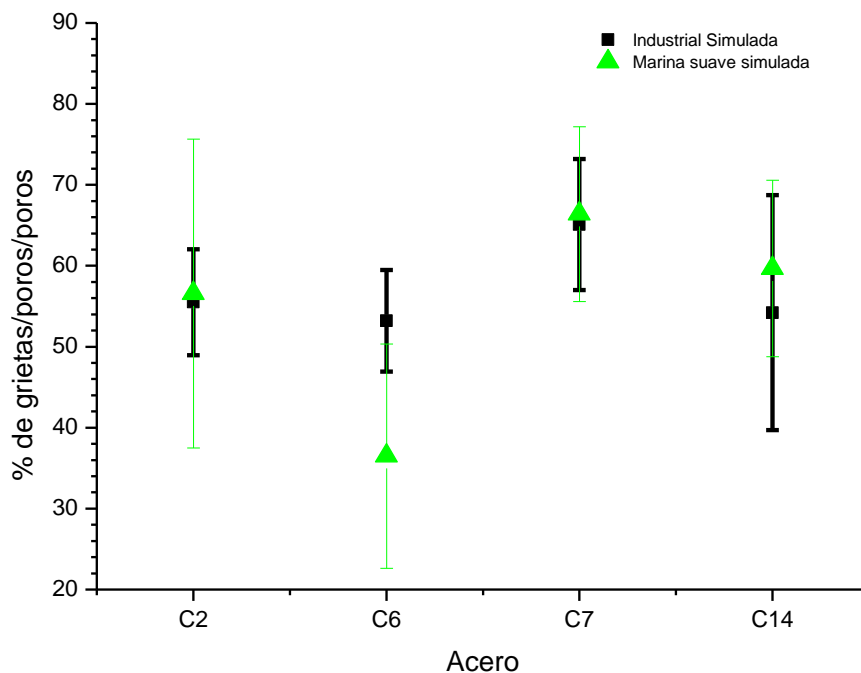


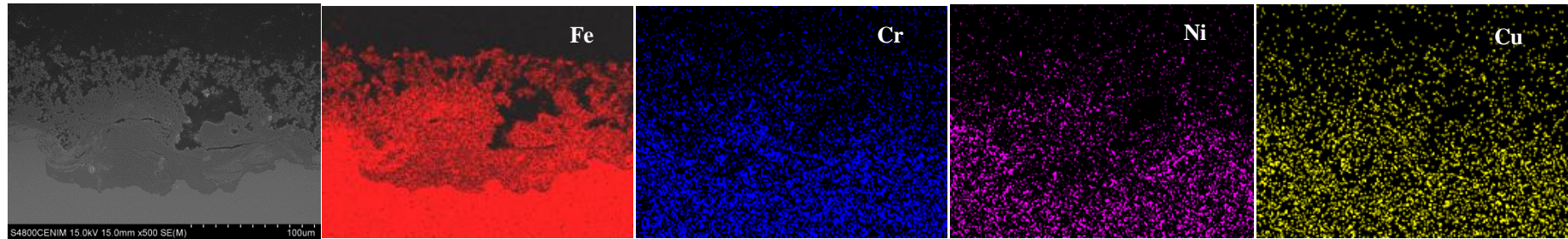
Figura 86. Variación del porcentaje de grietas/poros en la herrumbre formada en los aceros C2, C6, C7 y C14 expuestos en el ensayo Cebelcor.

4.2.5. Distribución de elementos aleantes en las capas de herrumbre

Se realizaron también análisis *SEM-EDS* a los aceros patinables expuestos en el ensayo acelerado Cebelcor.

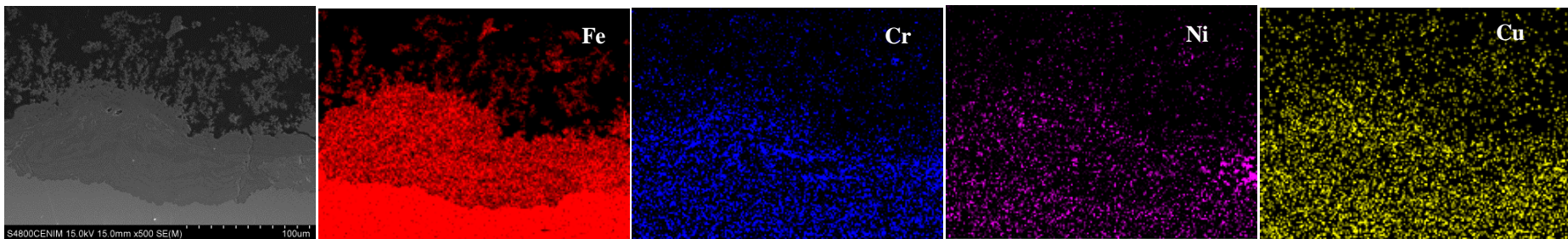
La Figura 87 muestra los mapas de rayos X obtenidos para el ambiente industrial y marino suave simulado

Atmósfera Industrial Simulada



(a)

Atmósfera Marina Suave



(b)

Figura 87. Distribución de los elementos aleantes dentro de la herrumbre formada en el acero C14 expuesto durante 30 días en el ensayo Cebelcor. a) Atmósfera industrial simulada y b) Atmósfera marina suave simulada.

En el ambiente rural no se realizó el estudio debido a que transcurridos 30 días de ensayo, y dado el carácter poco agresivo (agua destilada) al que estaban sometidos los aceros, no se había formado suficiente herrumbre sobre la superficie del metal como para constituir una capa consolidada de herrumbre,

En la Figura 87 se presenta la distribución del Ni, Cr y Cu en el acero C14 en ambos ambientes. Se observa una tendencia similar a la que se presentaba en la exposición atmosférica. El Ni y el Cu se hallan distribuidos uniformemente en toda la patina, mientras que el Cr tiende a concentrarse en islotes en la capa interna de herrumbre.

4.3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

4.3.1. Aceros base

4.3.1.1. Caracterización microestructural

➤ Microestructuras

Las imágenes microestructurales obtenidas de los aceros patinables utilizando microscopía óptica se muestran en la Figura 88. En ellas se observa la sección transversal caracterizada por su bandeado originado en la laminación (derecha) y superficial (izquierda), para cada uno de los 14 aceros patinables objeto de estudio.

De las microfotografías obtenidas para el metal base que comprenden los aceros desde el C1 hasta el C14, mostradas en la Figura 88, se puede observar que todos los aceros presentan una microestructura característica tipo ferrita-perlita de grano equiaxial. En los aceros C6, C10, C13 y C14 se observa también la presencia de martensita y/o bainita, justificada por contenidos en Ni superiores a 2,25% (C6, C10 y C14) o contenidos de 1,68% en Ni y 0,49% en Cr (C13), a diferencia de los aceros C5 y C9 con análogos contenidos en Ni, pero sin Cr.

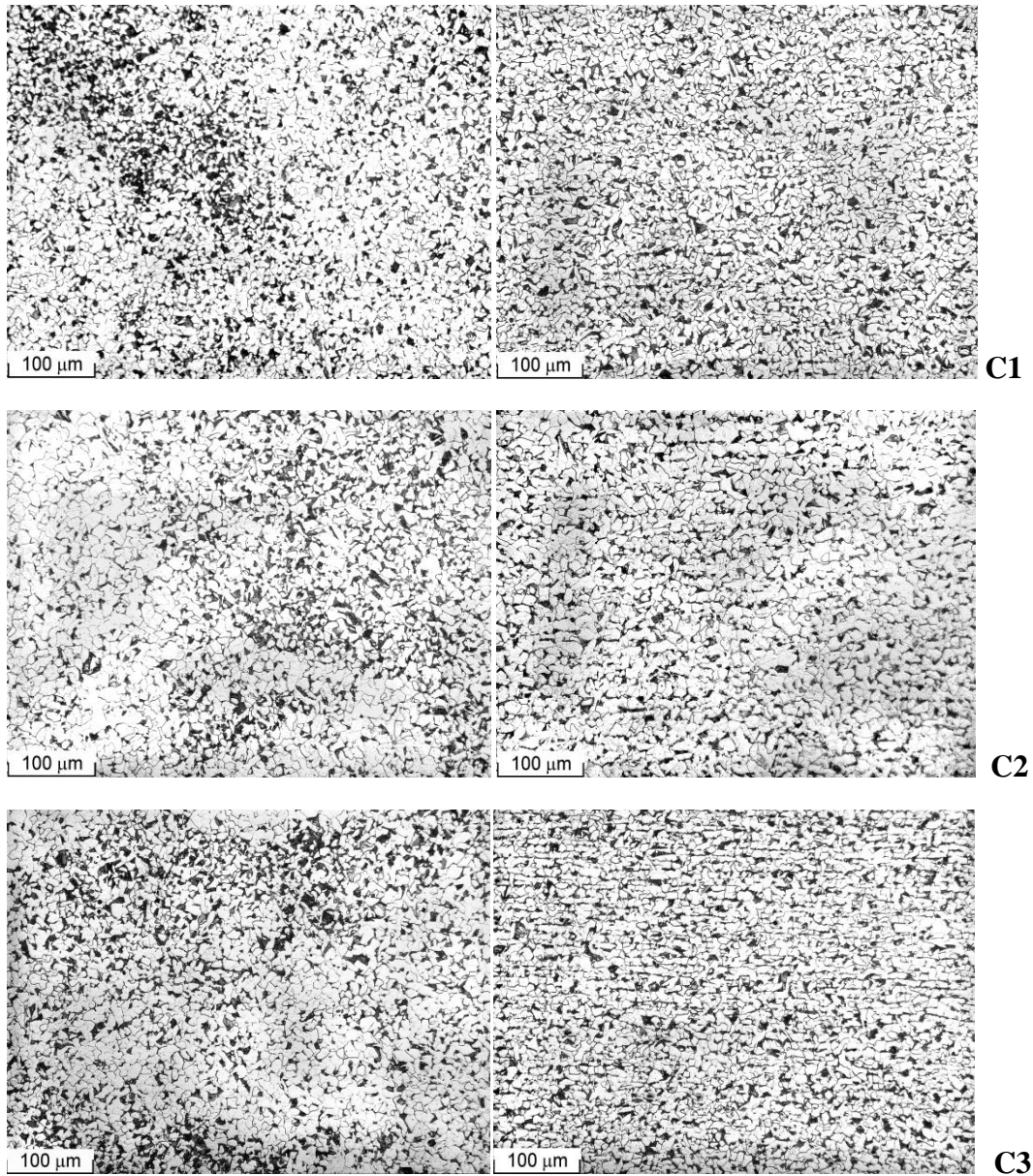


Figura 88. Microestructuras del metal base (MB) para los aceros C1 a C3. Observamos la sección transversal al lado derecho y superficial al lado izquierdo.

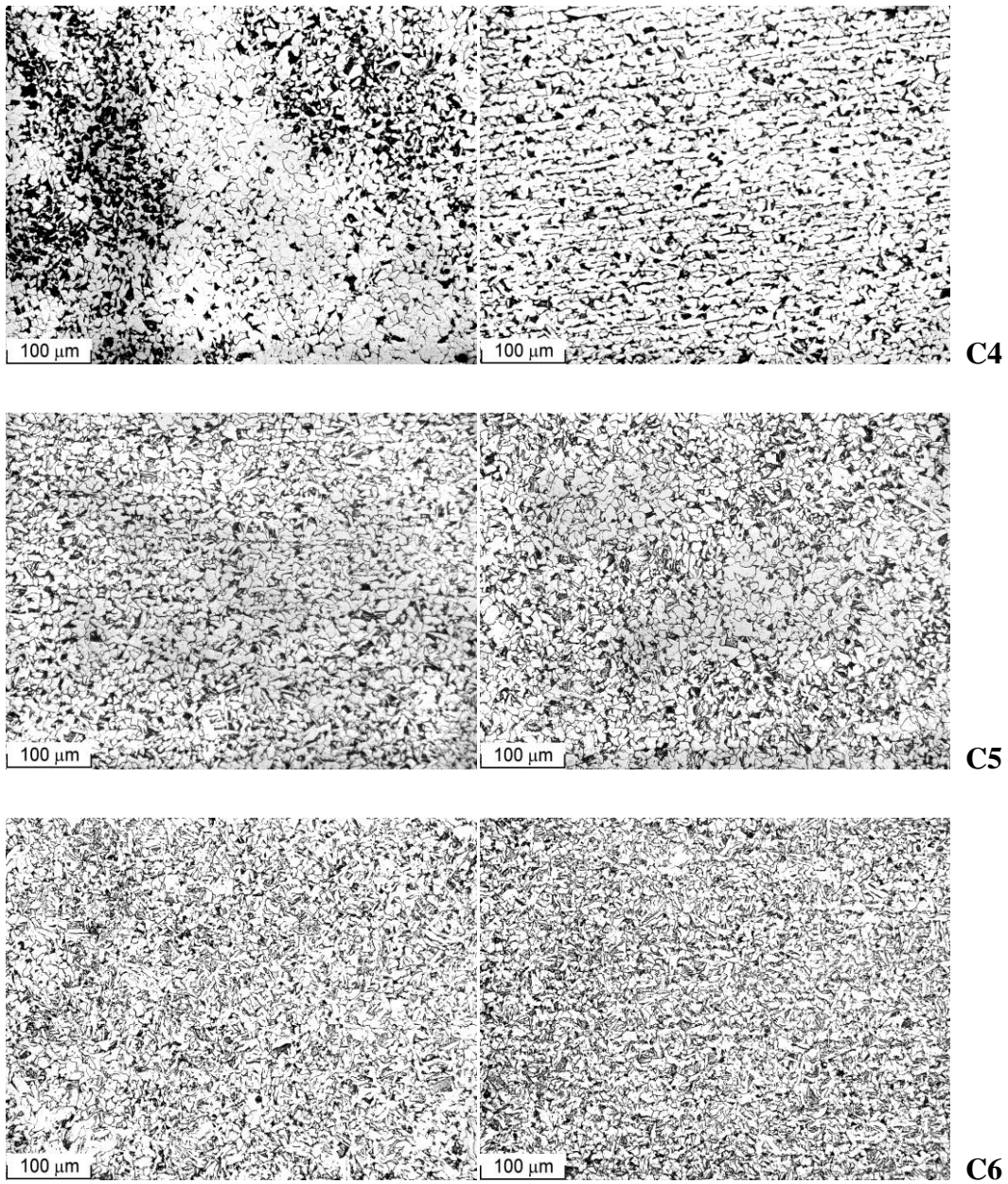


Figura 88 (continuación). Microestructuras del metal base (MB) para los aceros C4 a C6. Observamos la sección transversal al lado derecho y superficial al lado izquierdo.

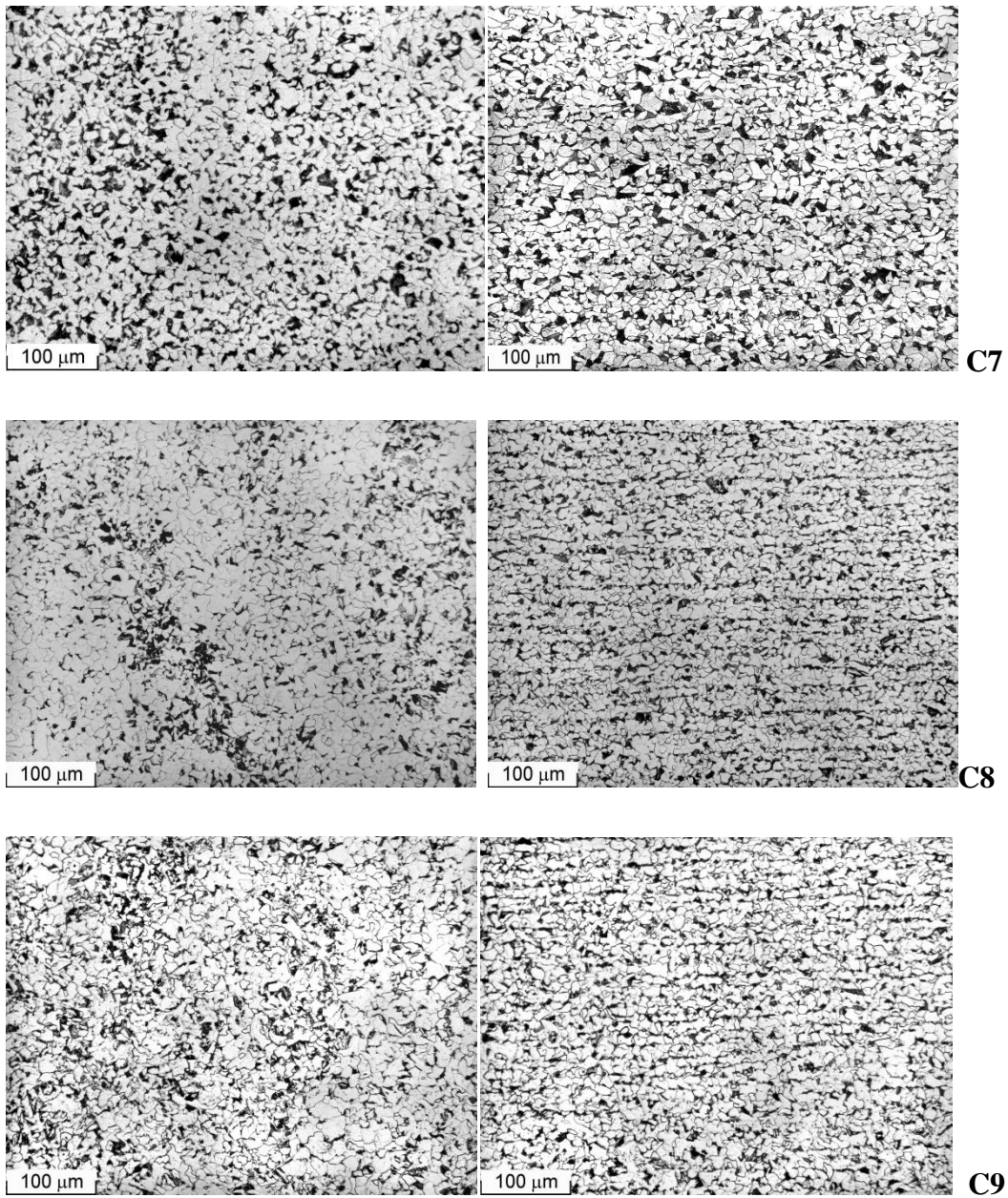


Figura 88 (continuación). Microestructuras del metal base (MB) para los aceros C7 a C9. Observamos la sección transversal al lado derecho y superficial al lado izquierdo.

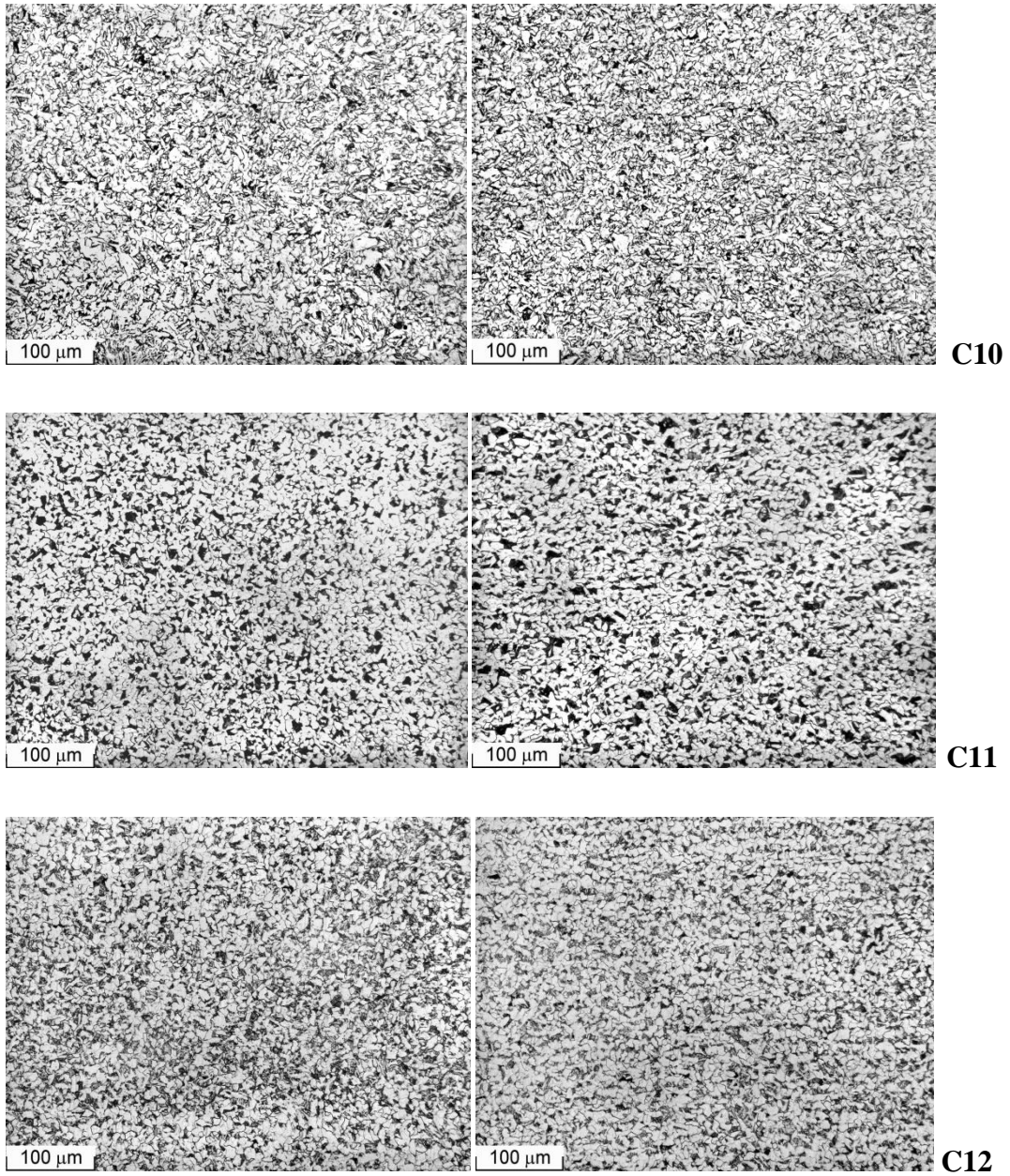


Figura 88 (continuación). Microestructuras del metal base (MB) para los aceros C10 a C12. Observamos la sección transversal al lado derecho y superficial al lado izquierdo.

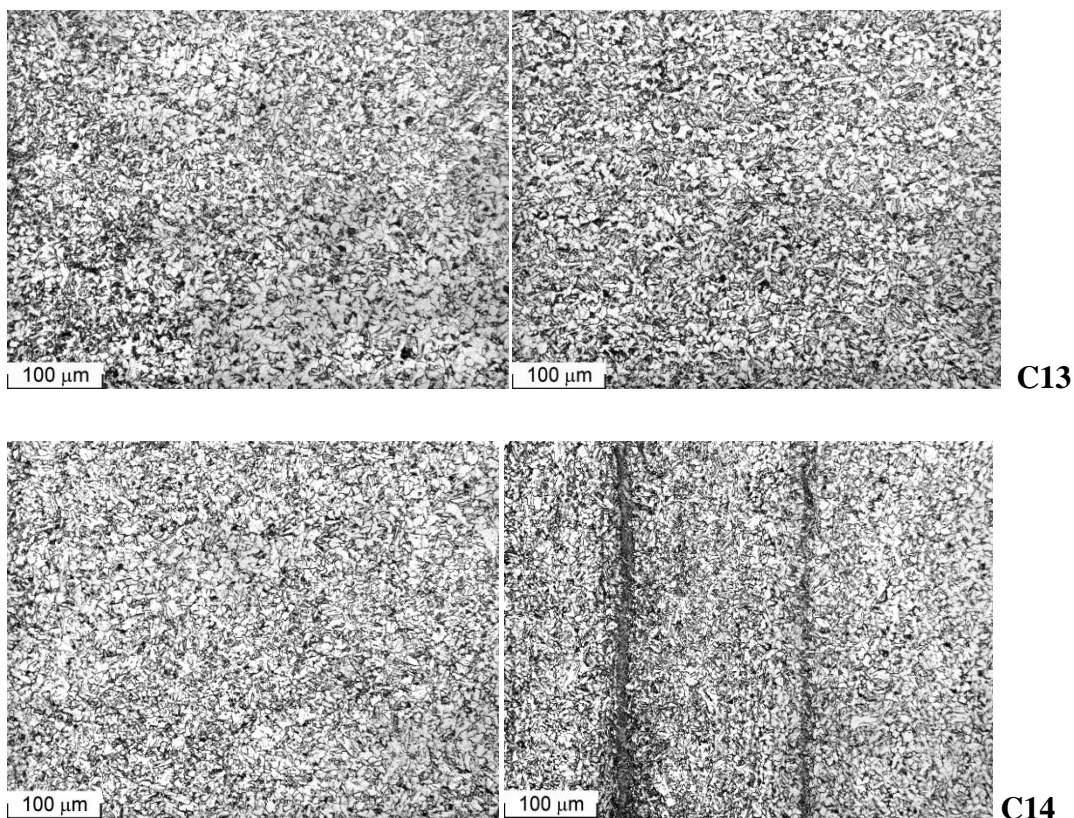


Figura 88 (continuación). Microestructuras del metal base (MB) para los aceros C13 y C14. Observamos la sección transversal al lado derecho y superficial al lado izquierdo.

➤ *Tamaño de Grano*

Los resultados obtenidos de la determinación micrográfica del tamaño de grano aparente de los aceros patinables, evaluada mediante comparación con imágenes tipo de acuerdo a la norma UNE- EN ISO 643:2003, se presentan en la Tabla 15. El diámetro medio de grano que presentan los aceros desde el C1 hasta el C9 es de 15,6 μm (índice de tamaño de grano 9), en tanto que desde el C10 hasta el C14 el tamaño de grano medio disminuye a 11,0 μm (índice de tamaño de grano 10). En todos los casos se consideran estos aceros de tamaño de grano fino.

Tabla 15. Tamaño de grano aparente de los aceros estudiados

Acero	Valor de los índices de tamaño de grano G^*	Diámetro medio de grano (mm)	Área media de grano (mm ²)
<i>C1</i>	9	0,00156	0.000244
<i>C2</i>	9	0,00156	0.000244
<i>C3</i>	9	0,00156	0.000244
<i>C4</i>	9	0,00156	0.000244
<i>C5</i>	9	0,00156	0.000244
<i>C6</i>	9	0,00156	0.000244
<i>C7</i>	9	0,00156	0.000244
<i>C8</i>	9	0,00156	0.000244
<i>C9</i>	9	0,00156	0.000244
<i>C10</i>	10	0.0110	0.000122
<i>C11</i>	10	0.0110	0.000122
<i>C12</i>	10	0.0110	0.000122
<i>C13</i>	10	0.0110	0.000122
<i>C14</i>	10	0.0110	0.000122

* Índice G igual al número M de la imagen tipo más próxima, modificada en función del índice de aumentos bajo la norma UNE- EN ISO 643:2003.

4.3.1.2. Caracterización Mecánica

➤ Resistencia a la tracción

Los aceros patinables, al ser aceros estructurales, deben cumplir adecuadamente ciertas características mecánicas en cuanto a límite elástico, resistencia a la tracción, y alargamiento, para cubrir las solicitaciones de proyecto.

Los ensayos de tracción realizados a estos aceros han proporcionado los resultados recopilados en la Tabla 16. Los gráficos del ensayo se reproducen en la Figura 89.

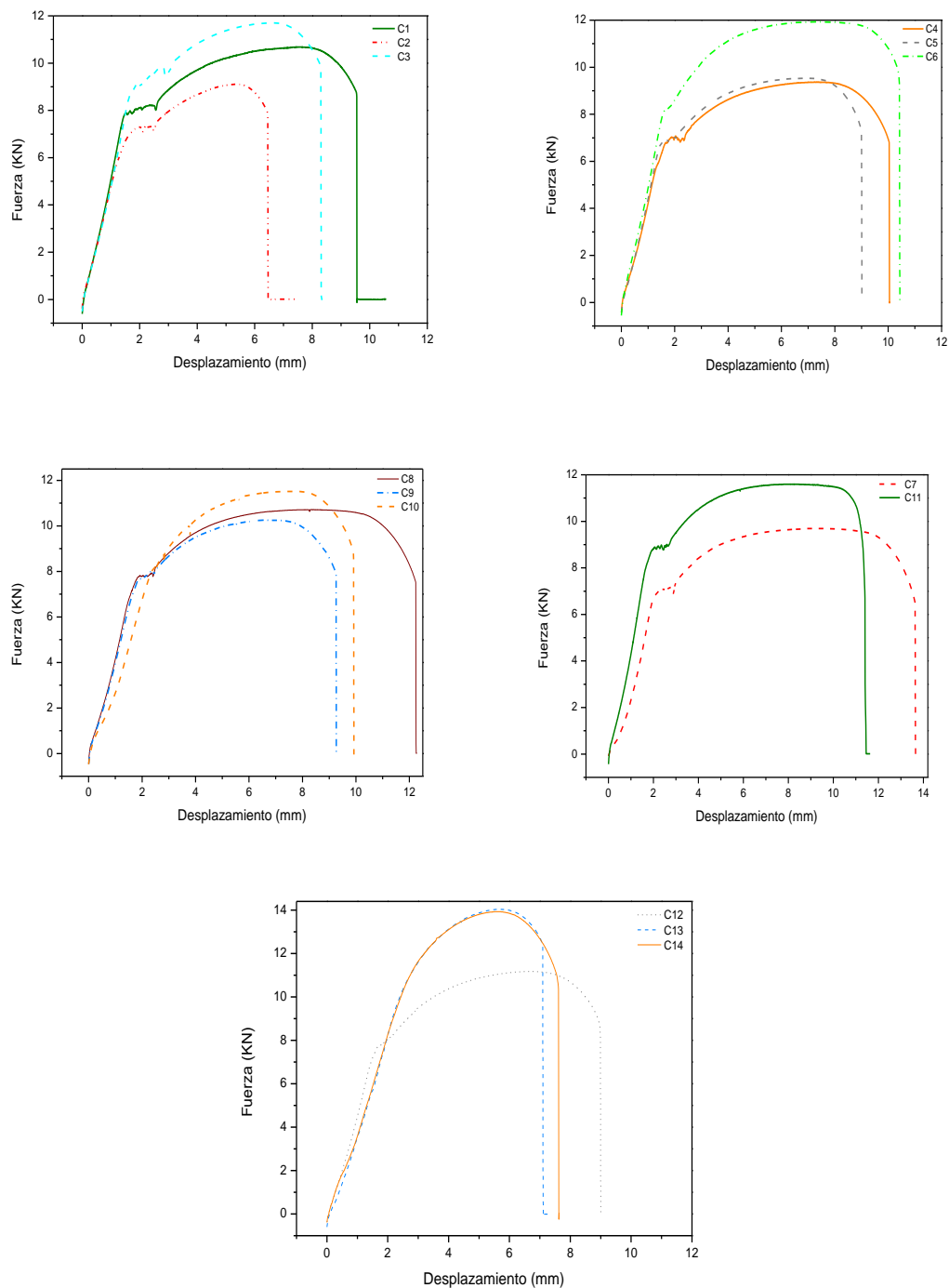


Figura 89. Gráficos típicos del ensayo de tracción de los aceros patinables C1 a C14. Se observa la curva típica de tracción hasta la fractura del material.

Se observa la curva típica de comportamiento a tracción de los aceros hasta la rotura. El análisis de los diagramas nos muestra las diferentes etapas que un acero estructural manifiesta al estar sometido a una fuerza de tracción. Todas las curvas tienen una

primera parte lineal llamada zona elástica en el que la deformación es proporcional a la tensión, la probeta se comporta como un resorte elástico, es decir, que cuando se retira la fuerza o carga aplicada, la probeta regresa a su longitud inicial. Con el incremento de la fuerza la tensión deja de ser proporcional a la deformación, el material alcanza el punto de fluencia, a partir del cual comienza a adquirir una deformación permanente (deformación plástica).

Tabla 16. Resultados de ensayos de tracción de los 14 aceros base patinables.

ACERO	Límite elástico	Tensión máxima	Alargamiento
	(MPa)	(MPa)	(%)
<i>C1</i>	385	513	29,5
<i>C2</i>	373	488	27,0
<i>C3</i>	437	558	21,4
<i>C4</i>	382	520	31,2
<i>C5</i>	379	521	27,4
<i>C6</i>	423	596	26,3
<i>C7</i>	363	517	31,4
<i>C8</i>	386	530	34,2
<i>C9</i>	399	529	25,9
<i>C10</i>	393	565	22,4
<i>C11</i>	437	564	32,5
<i>C12</i>	382	556	24,4
<i>C13</i>	446	724	15,4
<i>C14</i>	453	686	18,0

La transición elastoplástica ocurre de forma gradual en todos los aceros, excepto en los aceros C12, C13 y C14, en los que se presenta un fenómeno de discontinuidad del punto de fluencia, en el que la tensión fluctúa ligeramente alrededor de un valor constante. Posteriormente a esta transición, empieza cierta curvatura al comienzo de la

deformación plástica la cual aumenta hasta un máximo, punto denominado resistencia a la tracción (máxima tensión que puede ser soportada por una estructura a tracción).

La probeta posteriormente se alarga en forma permanente y repartida a lo largo de toda su longitud. Si la tensión máxima aplicada sobre la probeta es mantenida se producirá la rotura, observándose en la curva típica de tracción un descenso abrupto en la curvatura, como consecuencia de la estricción producida en la probeta de ensayo.

De los resultados mostrados en la Tabla 16 se puede deducir que todos los aceros estudiados corresponden con la norma ASTM A 709/A 709 M grado 50W desde el punto de vista mecánico [108].

➤ **Dureza**

Respecto a la **dureza** que presentan estos aceros, la Figura 90 muestra los diferentes valores obtenidos, representados mediante gráficos de barras.

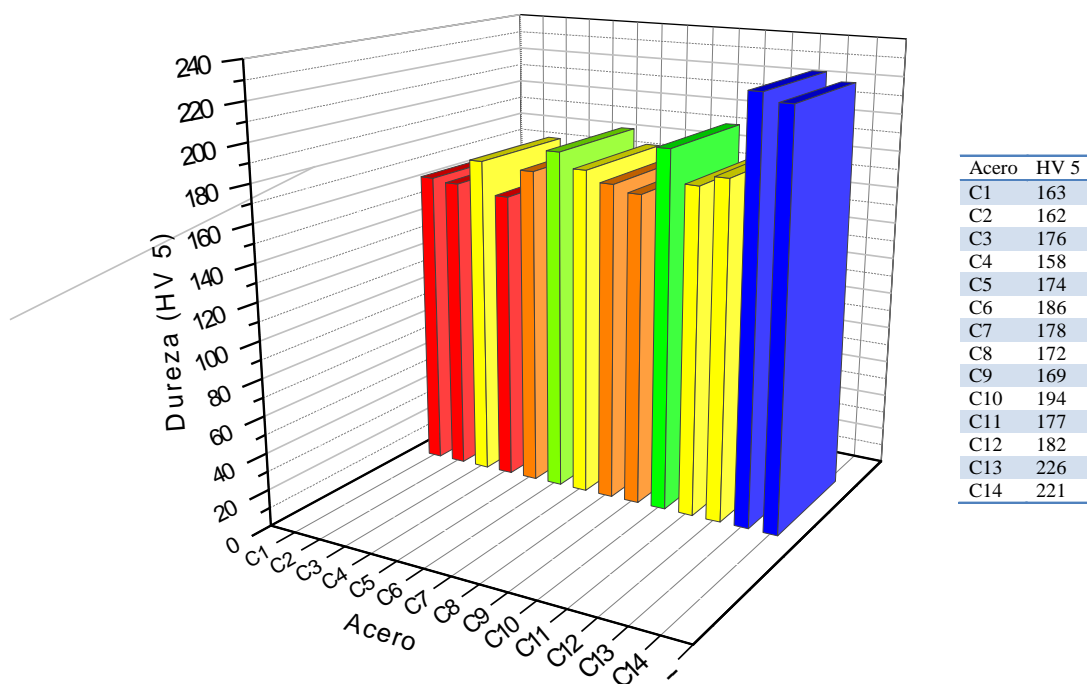


Figura 90. Valores de dureza obtenidos para los diferentes aceros patinables

Los aceros representados mediante una barra de color rojo presentan valores de dureza < 163 HV 5 (C1, C2 y C4); con color naranja valores entre 169 y 174 HV 5 (C5, C8 y C9); con color amarillo valores entre 176 y 182 HV 5 (C3, C7, C11 y C12), con color

verde valores entre 186 y 194 HV 5 (C6 y C10) y por último con color azul valores > 220 (C13 y C14).

Puede comprobarse que aquellos aceros que poseen en su composición las más altas concentraciones en Ni (C6, C10, C13 y C14), poseen los valores más altos de dureza.

4.3.2. Metal de aportación

Como se ha comentado anteriormente, la soldadura se ha consolidado como uno de los procesos de fabricación más importantes dentro de la manufactura de cualquier producto o componente fabricado con aceros patinables. Sin embargo, este proceso, al implicar transformaciones microestructurales importantes en el metal base como consecuencia del ciclo térmico de calentamiento-enfriamiento, produce cambios que posibilitan o impiden su uso en construcciones tales como puentes, edificaciones, etc. En este apartado procedemos a describir los resultados obtenidos del proceso de soldadura por arco eléctrico con electrodos revestidos, empleando material de aporte con contenido bajo (BN) y alto en níquel (AN), en cada uno de los 14 aceros patinables fabricados.

Ambos tipos de electrodos están especificados para la soldadura de los aceros patinables, no obstante el mayor coste de los electrodos AN constituye una limitación económica importante, por lo que su utilización debe limitarse técnicamente a determinados tipos de aceros patinables como se verá en el trabajo llevado en esta tesis.

4.3.2.1. Caracterización mecánica del metal de aportación

➤ Resistencia a la tracción

Los resultados de los ensayos mecánicos del metal de aportación utilizado en este trabajo están recopilados en la Tabla 17, donde se indica el límite elástico, resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura. La Figura 91 muestra el comportamiento de los dos metales de aportación durante el ensayo de tracción.

Para obtener estos resultados se soldaron probetas con los electrodos de BN y AN con la separación suficiente entre chapas para posteriormente extraer y mecanizar probetas de tracción rectangulares a partir únicamente del metal fundido de aportación.

De acuerdo a los resultados obtenidos no se observan diferencias notables entre los dos metales de aportación producidos por los dos electrodos empleados (BN y AN), lo que justifica un comportamiento mecánico similar de las dos uniones soldadas.

Tabla 17. Resultados de ensayos de tracción obtenidos para los dos metales de aportación utilizados en la soldadura SMAW.

Metal de aporte	Límite elástico (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
BN	493	598	34,5
AN	489	586	28,5

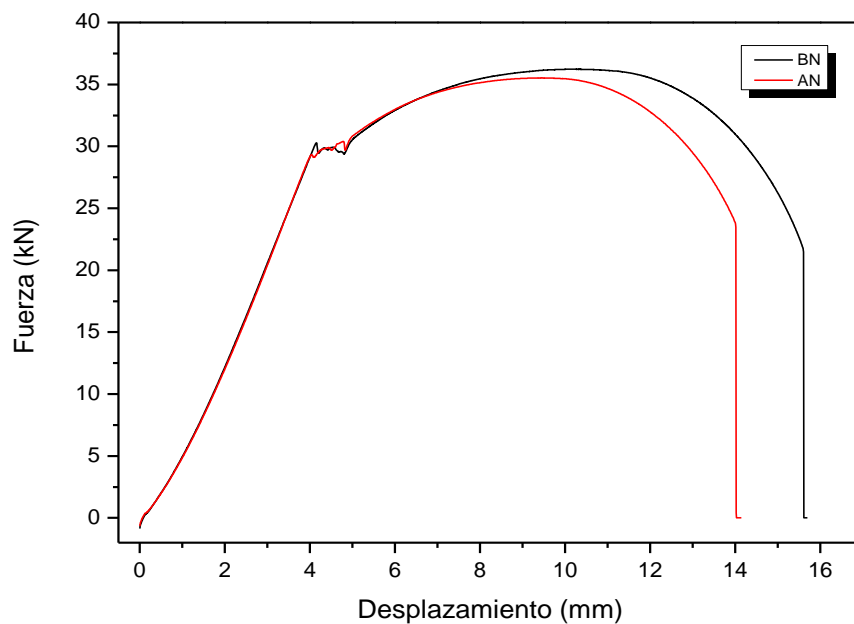


Figura 91. Representación gráfica de los ensayos de tracción de los dos materiales de aporte: BN y AN. Se observa la curva típica de tracción hasta la fractura del material.

➤ *Dureza*

La Tabla 18 muestra los resultados obtenidos de dureza en ambos metales de aportación, una vez realizado un análisis estadístico de los resultados.

Tabla 18. Análisis estadístico de las durezas obtenidas para los dos metales de aportación.

Metal de aporte	Promedio de Dureza	Desviación estándar
BN	202,8	4,09
AN	194,8	14,09

De acuerdo a los resultados obtenidos se observan pocas diferencias considerables entre estos dos electrodos, aun dada la diferencia fundamental en la composición de estos aceros en los contenidos de Ni y Cu.

4.3.3. Unión soldada

4.3.3.1. Caracterización microestructural

El examen metalográfico realizado a las probetas soldadas nos suministra información sobre las distintas zonas de la unión soldada, así como de variaciones de constitución de su microestructura generadas por el propio proceso de soldeo [180].

El aspecto macrográfico de las probetas soldadas lo observamos en la zona central de las Figuras BI a BXXVIII (Ver Anexo B). A modo de ejemplo, las Figuras 92 y 93 muestran las macrofotografías del corte transversal a la dirección de la soldadura realizadas a las uniones soldadas del acero C1, utilizando los electrodos BN y AN respectivamente. Estas imágenes nos muestran imperfecciones geométricas de la soldadura y las diferentes zonas microestructurales generadas por el proceso de la soldadura.

Observamos asimismo la microestructura de las tres principales zonas de toda unión soldada: el metal fundido, constituido principalmente por el metal aportado (MA), el metal base (MB) y la zona afectada térmicamente (ZAT). Cabe hacer constar que en la zona ZAT, independientemente del acero base y del metal de aportación, se diferencian

dos subzonas características: aquella que se sitúa próxima al metal base (ZAT 1, zona de refinamiento de grano) y aquella que se sitúa próxima al metal fundido en la soldadura (ZAT 2, zona de crecimiento de grano), donde el pico de temperatura alcanzado es más elevado y el enfriamiento más severo.

Las microestructuras del metal base (MB) han sido ya comentadas con anterioridad en el apartado 4.3.1.1. La microestructura del metal fundido (MA) para todos los aceros, e independientemente del tipo de metal de aportación (BN y AN), está constituida por microestructuras de granos columnares dentríticos. En las Tablas 19 y 20 se detallan las microestructuras observadas en la zona afectada térmicamente (ZAT 1/ ZAT 2) para los 14 aceros soldados, con metales de aportación BN y AN respectivamente.

El diámetro medio de grano obtenido para la zona ZAT 1, cercana al MB que corresponde a la de refinamiento de grano, es de 11,0 μm para todos los aceros, (independientemente del metal de aportación), y corresponde a un índice de grano $G=10$.

Respecto a la zona ZAT 2, presenta microestructuras típicas de Widmanstätten o martensita-bainita de grano grueso (ver Tablas 19 y 20), mostrando un aspecto en forma de agujas o ramificaciones características de dichas estructuras.

C1BN

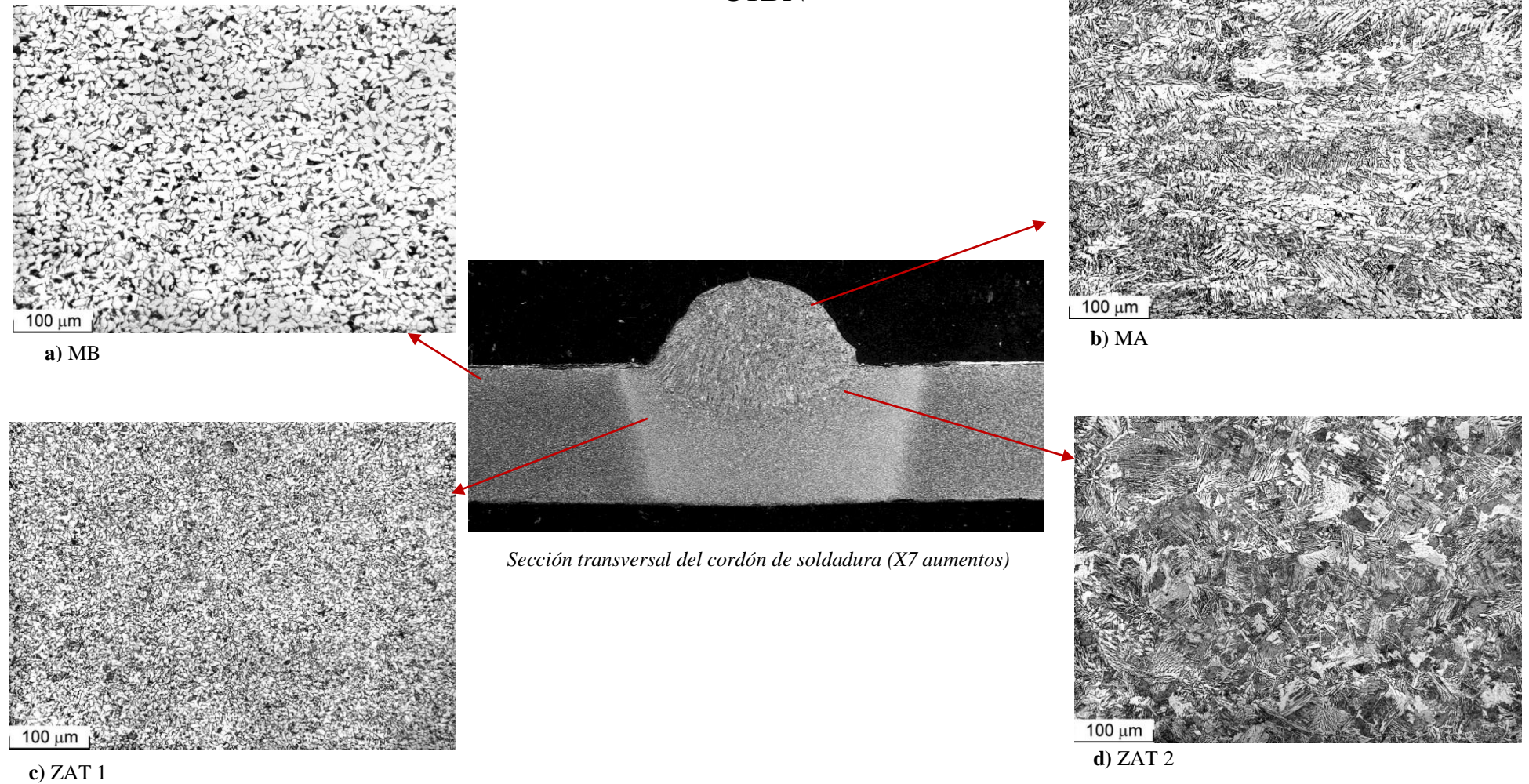


Figura 92. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C1 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C1AN

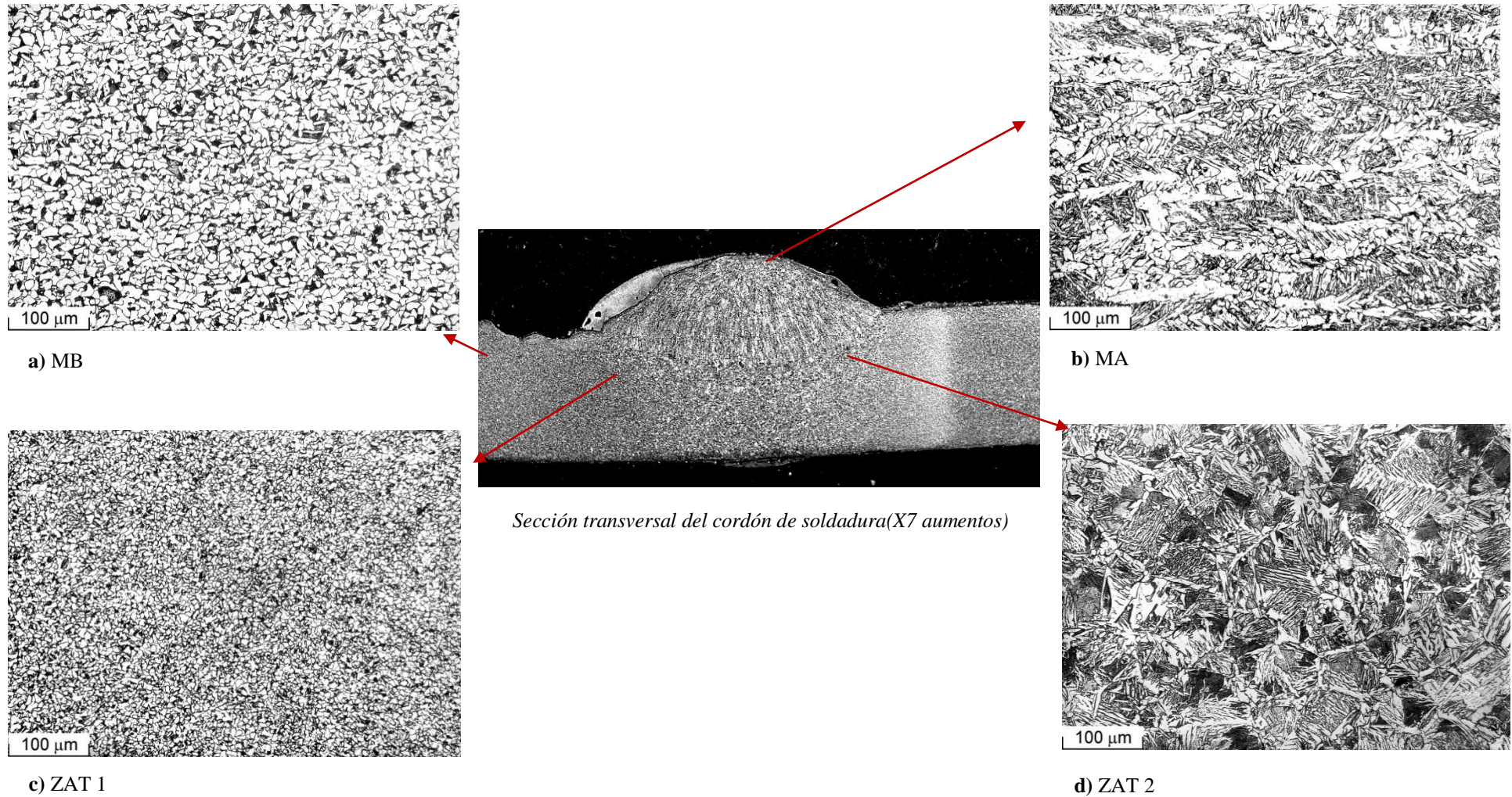


Figura 93. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C1 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

Tabla 19. Microestructuras características obtenidas después del proceso de soldadura SMAW con electrodo de BN para los 14 aceros patinables ensayados.

Acero	ZAT 1	ZAT 2
C1	Ferrita-perlita de grano inferior al metal base	Widmanstätten
C2	Ferrita-perlita de grano inferior al metal base	Widmanstätten
C3	Ferrita-perlita de grano inferior al metal base	Widmanstätten
C4	Ferrita-perlita de grano inferior al metal base	Widmanstätten
C5	Ferrita perlita de grano inferior al MB y transformaciones a martensita	Widmanstätten
C6	Ferrita-perlita y bainita. Bandas segregadas de martensita y ferrita-martensita de grano fino	Martensita-bainita de grano grueso
C7	Ferrita- perlita de grano fino	Widmanstätten
C8	Ferrita- perlita de grano fino	Widmanstätten con martensita
C9	Ferrita- perlita de grano fino	Widmanstätten con bandas de martensita
C10	Ferrita-martensita, bandas segregadas de martensita y martensita con ferrita acicular de grano fino	Martensita de grano grueso
C11	Ferrita-martensita de grano fino, mezcla de ferrita-martensita y bainita de grano fino	Martensita-bainita de grano grueso
C12	Ferrita- martensita, pasando por una mezcla de martensita-bainita de grano fino	Bainita de grano grueso
C13	Ferrita- martensita de grano fino y mezcla de martensita-bainita	Martensita de grano grueso
C14	Mezcla de Ferrita martensita y bandas de martensita	Martensita

Tabla 20. Microestructuras características obtenidas después del proceso de soldadura SMAW con electrodo de AN para los 14 aceros patinables ensayados.

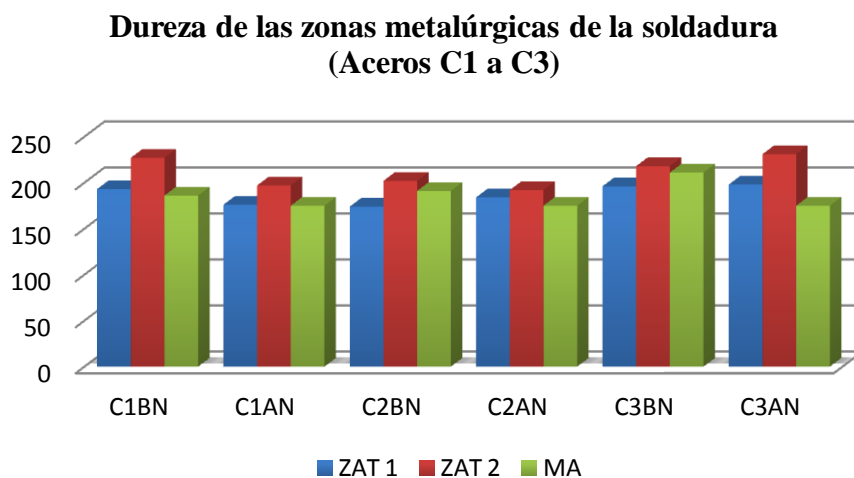
Acero	ZAT 1	ZAT 2
C1	Ferrita-perlita de grano inferior al metal base	Widmanstätten
C2	Ferrita-perlita de grano inferior al metal base	Widmanstätten
C3	Ferrita-perlita de grano inferior al metal base	Widmanstätten
C4	Ferrita-perlita de grano inferior al metal base	Widmanstätten
C5	Ferrita-perlita de grano inferior al metal base	Widmanstätten
C6	Zonas de transformaciones a martensita coincidentes con bandas de segregación. Mezcla martensita- bainita con crecimiento de grano progresivo al metal aportado	Ferrita-martensita
C7		Widmanstätten
C8	Ferrita perlita de grano fino, ferrita- bainita de grano fino	Bainita de grano grueso
C9	Ferrita perlita de grano fino	Widmanstätten
C10	Ferrita perlita con bandas segregadas de martensita	Martensita con ferrita acicular
C11	Ferrita perlita de grano fino	Bainita de grano fino y grano grueso
C12	Ferrita- martensita, pasando por una mezcla de martensita-bainita de grano fino	Bainita de grano grueso
C13	Ferrita- martensita y una mezcla intermedia de bainita-martensita de grano fino	Martensita-bainita
C14	Mezcla de ferrita martensita y bandas de martensita	Martensita

4.3.3.2. Caracterización mecánica

➤ Dureza

La determinación de la dureza resultó ser muy importante y complementaria para la predicción de las microestructuras formadas en el proceso de soldadura, y en especial en las zonas afectadas térmicamente, ya que son zonas en las que posiblemente se produce el agrietamiento en frío de las uniones soldadas como consecuencia de su mayor velocidad de enfriamiento, que puede dar lugar a microestructuras de temple muy sensibles a la presencia de hidrógeno.

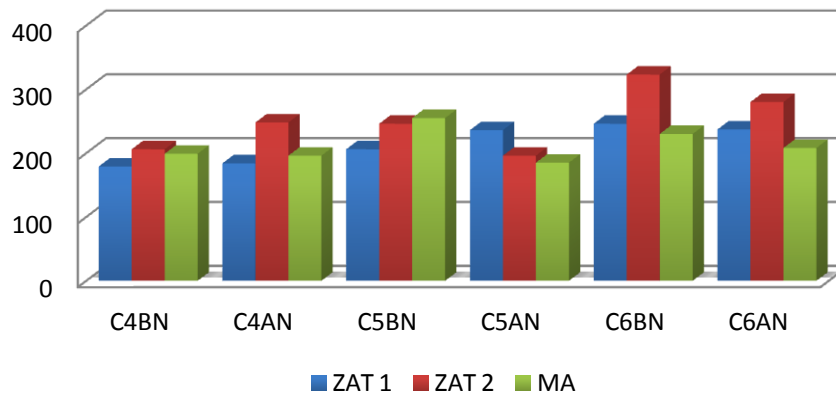
Los resultados obtenidos en el ensayo de dureza realizados en las zonas ZAT 1 Y ZAT 2 se presentan en las Figuras 94-98 para los diferentes aceros patinables soldados y con ambos tipos de electrodo. Los resultados están agrupados de acuerdo a la composición química del acero y tipo de electrodo de soldadura utilizado.



Acero	% Cu	% Ni	% Cr
C1	0,29	0,12	0,08
C2	0,57	0,11	0,09
C3	1,06	0,12	0,08

Figura 94. Durezas obtenidas en las zonas ZAT 1, ZAT 2 y MA para los aceros C1 a C3 soldados con electrodos BN y AN.

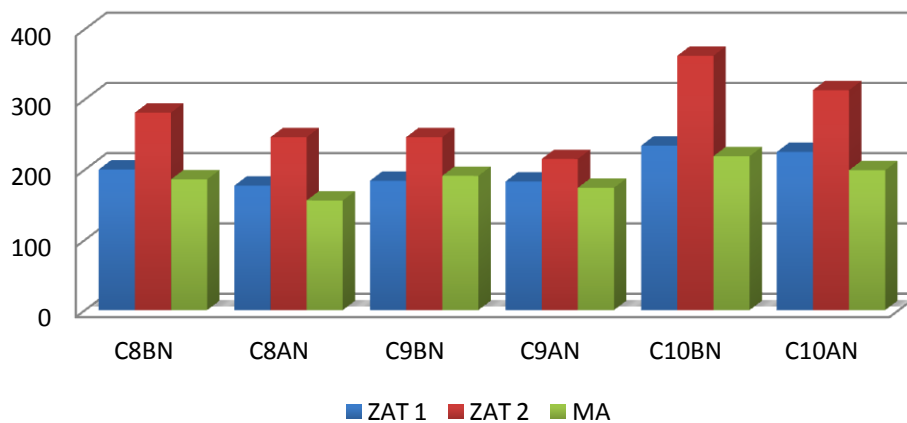
**Dureza de las zonas metalúrgicas de la soldadura
(Aceros C4 a C6)**



Acero	% Cu	% Ni	% Cr
C4	0,27	0,92	0,07
C5	0,27	1,69	0,07
C6	0,28	2,83	0,08

Figura 95. Durezas obtenidas en las zonas ZAT 1, ZAT 2 y MA para los aceros C4 a C6 soldados con electrodos BN y AN.

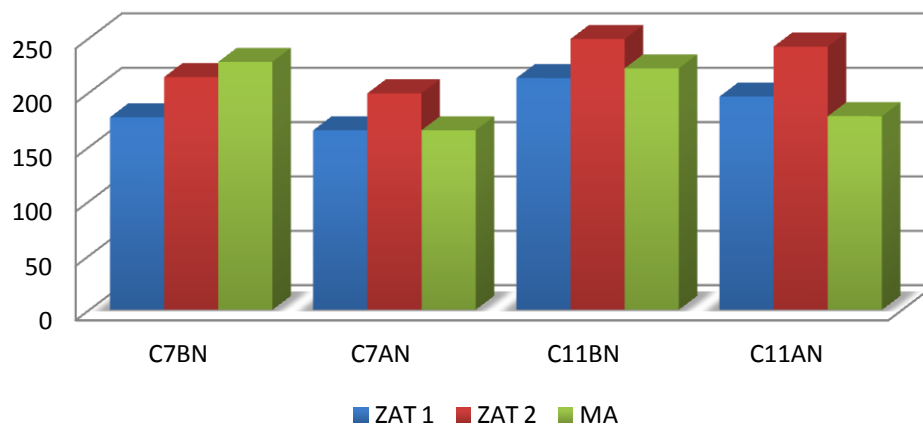
**Dureza de las zonas metalúrgicas de la soldadura
(Aceros C8 a C10)**



Acero	% Cu	% Ni	% Cr
C8	0,52	1	0,08
C9	0,59	2,25	<0,05
C10	0,54	2,92	0,07

Figura 96. Durezas obtenidas en las zonas ZAT 1, ZAT 2 y MA para los aceros C8 a C10 soldados con electrodos BN y AN.

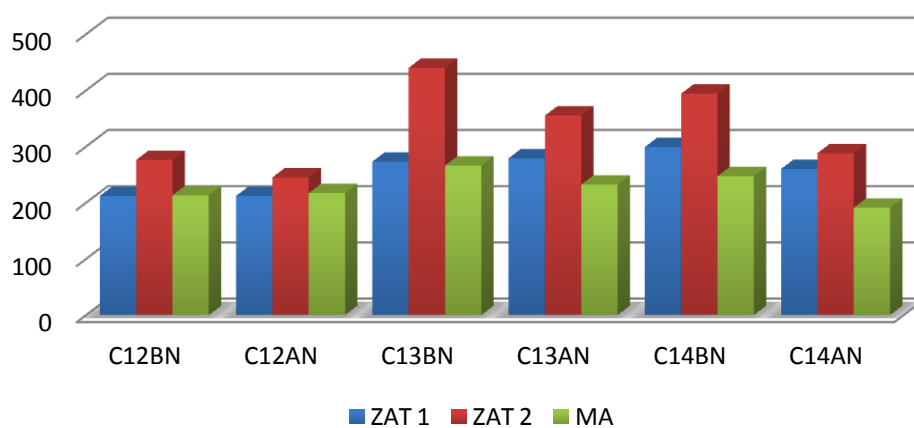
**Dureza de las zonas metalúrgicas de la soldadura
(Aceros C7 a C11)**



Acero	% Cu	% Ni	% Cr
C7	0,26	0,12	0,5
C11	0,54	0,11	0,54

Figura 97. Durezas obtenidas en las zonas ZAT 1, ZAT 2 y MA para los aceros C7 a C11 soldados con electrodos BN y AN.

**Dureza de las zonas metalúrgicas de la soldadura
(Aceros C12 a C14)**



Acero	% Cu	% Ni	% Cr
C12	0,54	1	0,53
C13	0,52	1,68	0,49
C14	0,5	2,38	0,46

Figura 98. Durezas obtenidas en las zonas ZAT 1, ZAT 2 y MA para los aceros C12 a C14 soldados con electrodos BN y AN.

Las durezas obtenidas en la región ZAT muestran que estas son menores en la zona ZAT 1, próxima al metal base, que en la zona ZAT 2, próxima al metal fundido, para todos los aceros (independientemente del metal de aportación), lo que se justifica por su microestructura resultante, como consecuencia de su mayor velocidad de enfriamiento.

Por otra parte, los aceros que poseen en su composición mayores concentraciones de Ni poseen mayores durezas en la zona ZAT 2, al producirse microestructuras de temple.

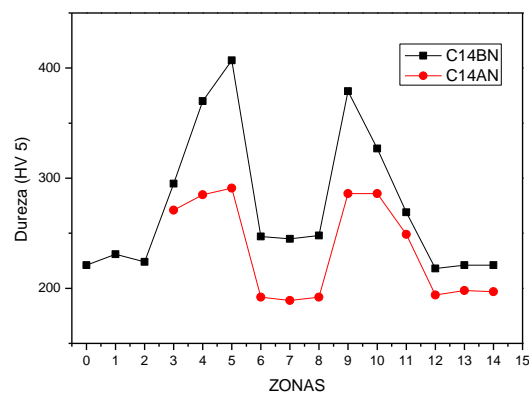
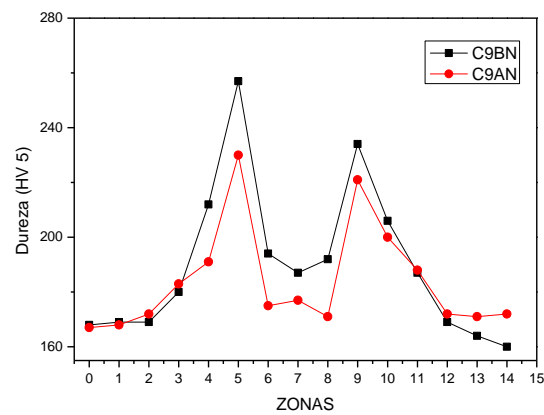
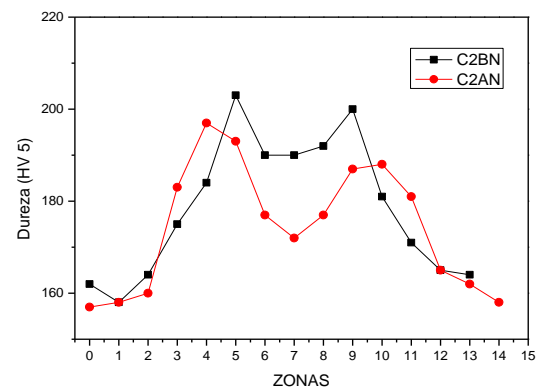
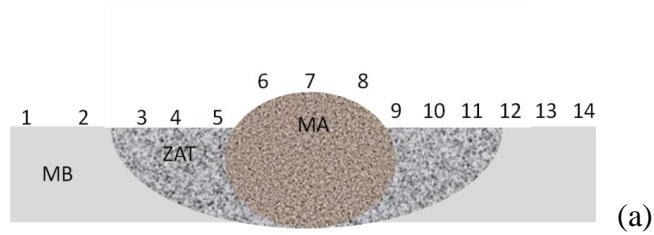
Los perfiles de dureza obtenidos en las uniones soldadas de algunos aceros se muestran en la Figura 99. Puede observarse que hay un aumento de dureza desde la zona de metal base hasta la zona de fusión que corresponde precisamente a la ZAT. En la Figura 99 se muestran los resultados correspondientes a los aceros C2, C9 y C14, que pueden considerarse representativos de los aceros según el gráfico de riesgo de agrietamiento en frío de las soldaduras en función del contenido en carbono y del carbono equivalente de los aceros estructurales, del cual se hará referencia más adelante. Dichos aceros están encuadrados en la zona 2 (acero C2), aceros próximos a la zona 3 (acero C9) y aceros pertenecientes a la zona 3 (acero C14), ver Figura 106.

En general podemos establecer el siguiente orden creciente de valores de dureza para los 14 aceros estudiados

$$MB < MA < ZAT\ 1 < ZAT\ 2$$

Es decir, en la zona afectada térmicamente próxima al borde de fusión se encuentran siempre los máximos valores de dureza. El aumento de la dureza está relacionado con las microestructuras presentes (Widmanstätten, martensita y/o bainita) que se formaron por el efecto del ciclo térmico al que fue sometido el material durante el soldeo y no con respecto al tamaño de grano del metal base. Puede observarse en esta Figura 99 que partiendo de aceros con dureza muy similar (160-220 HV-5), las durezas máximas obtenidas son muy diferentes, superándose los 400 HV-5 en el acero C14.

Con respecto a la dureza de los aceros base (MB) se observa claramente que hay un aumento progresivo de ésta a medida que aumentan los contenidos en níquel y cromo, hecho que observamos claramente en los aceros C12, C13 y C14 (ver Figura 100), manteniéndose no obstante en niveles aceptables.



(b)

Figura 99. Gráficos de variación de dureza en la unión soldada. (a) croquis señalando la localización de los puntos en la unión soldada. (b) Valores medios obtenidos en un barrido de toda la unión soldada formada por el proceso de soldeo.

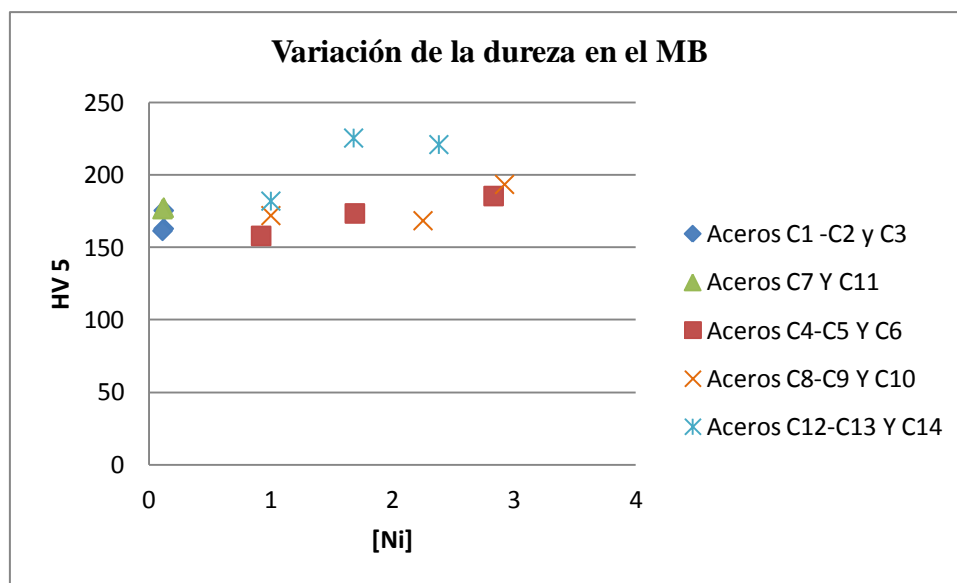


Figura 100. Variación de la dureza en la zona del MB con la concentración de Ni en el acero patinable.

La variación de la dureza en las zonas ZAT 1 (próxima al metal base) y ZAT 2 (próxima al borde de fusión) se representa en las Figuras 101 y 102.

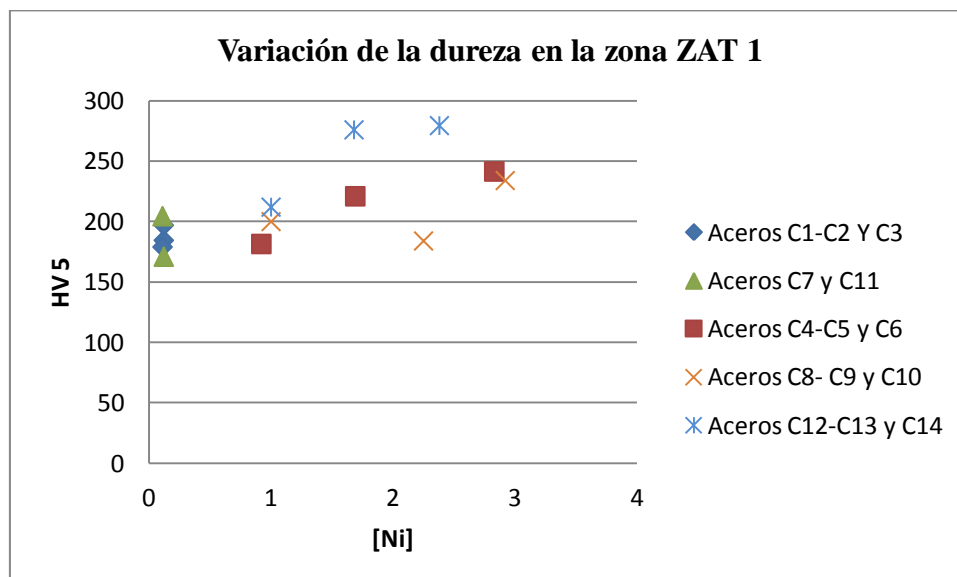


Figura 101. Variación de la dureza en la zona ZAT 1 con la concentración de Ni en el metal base.

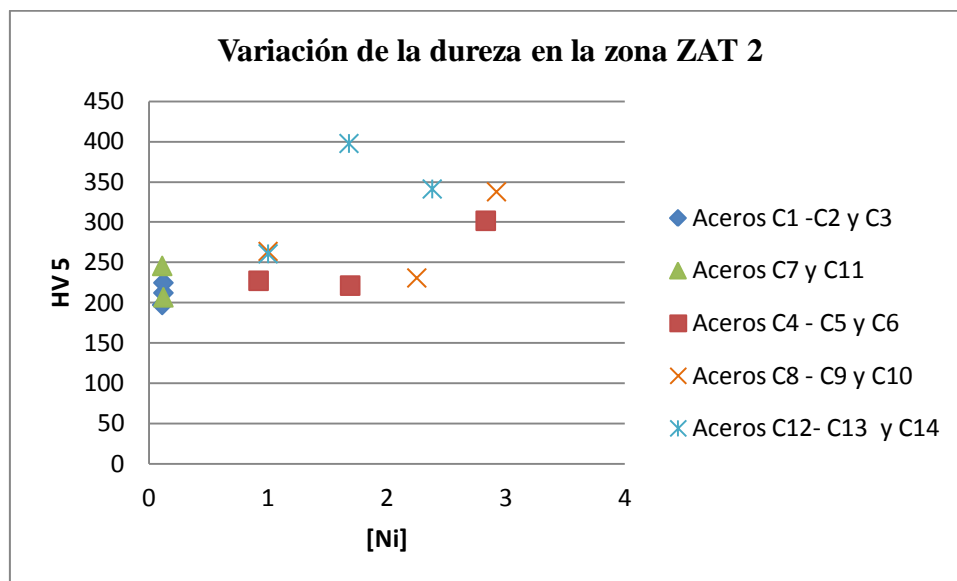


Figura 102. Variación de la dureza en la zona ZAT 2 con la concentración de Ni en el metal base.

Lógicamente, los aceros con mayor aleación (mayor carbono equivalente) presentan una mayor dureza en ambas zonas, incrementándose la dureza en la zona afectada térmicamente más próxima al borde de fusión. El aumento de la dureza en la ZAT 2, como se ha comentado anteriormente, está relacionado con las microestructuras presentes (Widmanstätten, ferrita acicular, martensita, y bainita) que se formaron por efecto del ciclo térmico al que es sometido el material durante el proceso de soldadura.

Hay que destacar que a mayores concentraciones de Ni y Cr, hay un aumento en la dureza de todas las zonas.

Considerando los códigos de buena práctica constructiva que limitan a un máximo de 350 HV la dureza en la ZAT, los resultados obtenidos muestran que únicamente los aceros C12, C13 y C14 superan dichos valores, y por tanto, requieren reducir la velocidad de enfriamiento de la unión soldada, siendo aconsejable aplicar precalentamiento en las soldaduras a realizar en producción con estos tipos de acero.

En la Figura 99 se establece también una comparación entre los materiales de aportación utilizados en este estudio. Puede observarse que el empleo de electrodos de alto contenido en Ni (2,40- AN), en comparación con los electrodos de bajo contenido en Ni (0,7- BN), disminuye las durezas del cordón de soldadura y de la zona afectada térmicamente próxima a él.

En los aceros de bajo valor en carbono equivalente (representados por el acero C2), e incluso con carbono equivalente intermedios (representados por el acero C9), esta disminución no es significativa, pero con aceros de alto valor en carbono equivalente (representados por el acero C14), la disminución es muy apreciable, pudiendo considerarse en la soldadura de estos aceros, la necesidad de utilizar aportación con alto contenido en Ni, para evitar excesiva dureza y disminuir el riesgo de agrietamiento en frío de las uniones soldadas no precalentadas.

Consecuencia importante de estos resultados es que para la soldadura de los aceros patinables incluidos en la zona 2 (ver Figura 107) no es necesario emplear aportaciones con alto contenido en Ni (de superior coste) y se considera recomendable su utilización en los aceros incluidos en la zona 3 (ver Figura 107), cuando la dureza máxima se limite a 350 HV por especificaciones del proyecto.

4.3.3.3. Corrosión atmosférica de uniones soldadas

En la Figura 103 se puede observar el estado que presentaban las probetas de diferentes aceros patinables con uniones soldadas al cabo de 3 meses de exposición atmosférica en las atmósferas urbana (Madrid), industrial (Avilés) y marina (Cabo Vilano 2).

De la observación de las probetas envejecidas durante 3 meses en la atmósfera urbana de Madrid (Figura 103) se desprende que el proceso de corrosión se inicia en el propio cordón de soldadura y en las regiones de la chapa más próximas al cordón de soldadura donde el ataque corrosivo parece intensificarse. Este inicio de la corrosión no puede observarse en las probetas expuestas también durante 3 meses en las atmósferas más agresivas de Avilés (Industrial) y Cabo Vilano (Marina), donde el ataque ya ha alcanzado a toda la superficie de la probeta.










Acero	Ambientes		
	Urbano (Madrid)	Industrial (Avilés)	Marino (CV2)
C1			
C2			
C7			

Figura 103. Aspecto que presentaban las probetas C1, C2 y C7 con uniones soldadas después de tres meses de exposición en las atmósferas Urbana (Madrid), Industrial (Avilés) y Marina (Cabo Vilano 2).






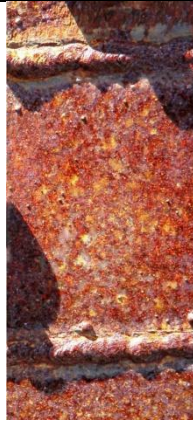



Acero	Ambientes		
	Urbano (Madrid)	Industrial (Avilés)	Marino (CV2)
C6			
C10			
C13			

Figura 103 (continuación). Aspecto que presentaban las probetas C6, C10 y C13 con uniones soldadas después de tres meses de exposición en las atmósferas Urbana (Madrid), Industrial (Avilés) y Marina (Cabo Vilano 2).

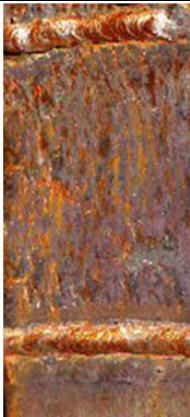


Acero	Ambientes		
	Urbano (Madrid)	Industrial (Avilés)	Marino (CV2)
C14			

Figura 103 (continuación). Aspecto que presentaba la probeta C14 con uniones soldadas después de tres meses de exposición en las atmósferas Urbana (Madrid), Industrial (Avilés) y Marina (Cabo Vilano 2).

En la Figura 104, se presentan fotografías de las probetas con uniones soldadas de todos los aceros al cabo de un año de exposición en la atmósfera rural de El Pardo.

Del mismo modo que en la Figura 103, los cordones de soldadura se presentaban con herrumbre. Bajo observación con lupa binocular también puede observarse la concentración del ataque en la chapa en la inmediata vecindad con el cordón de soldadura (Figura 105). Conforme nos alejamos del cordón el ataque de la corrosión parece inhibirse a ambos lados del cordón observándose dos franjas con notable menor corrosión que en el resto de la probeta de ensayo ya alejadas del cordón de soldadura.

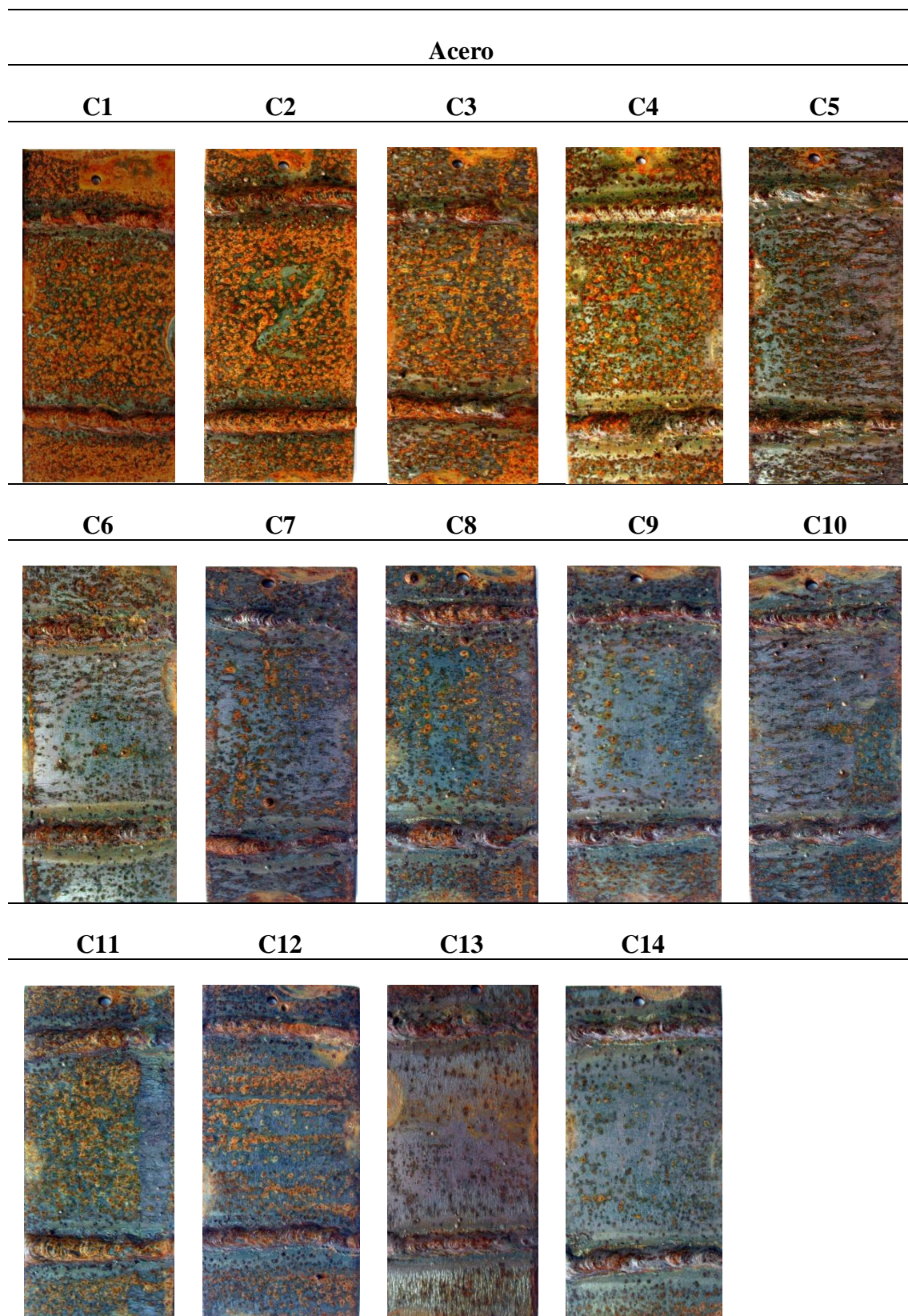


Figura 104. Aspecto que presentaban las probetas con uniones soldadas después de un año de exposición en la atmósfera rural de El Pardo.



Figura 105. Ataque en la chapa en la inmediata vecindad con el cordón de soldadura del acero C3 con unión soldada BN expuesto en la atmósfera urbana de Madrid.

El comportamiento del acero base en regiones distantes de la unión soldada es análogo al ya referido de las probetas de acero patinable, sin unión soldada, expuestas a la atmósfera. Los comportamientos en función de la composición del acero y del ambiente de exposición se observan en la Figura 106. Se muestra toda una gama de comportamientos en la atmósfera rural de El Pardo en función del contenido aleante, después de un año de exposición atmosférica.

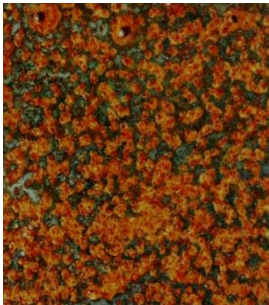
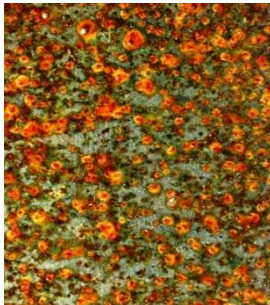
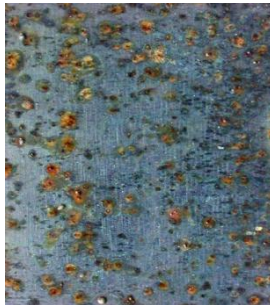
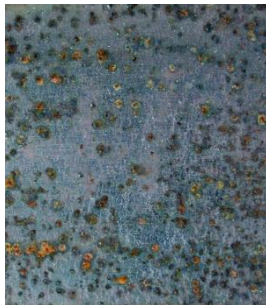
Acero			
C1 (acero base)	C4 (1% Ni)	C9 (2%Ni)	C14 (3%Ni)
			

Figura 106. Aspecto que presentaban las probetas de ensayo, después de un año de exposición en la atmósfera rural de El Pardo en zonas alejadas de los cordones de soldadura.

4.3.3.4. Soldabilidad

Es sabido que el elemento más importante que afecta a la soldabilidad del acero es el carbono, que afecta principalmente a la máxima dureza que puede obtenerse en el acero. Los elementos aleantes también afectan a la soldabilidad, desplazando hacia tiempos mayores, en mayor o menor grado las curvas de templabilidad, pudiendo asociarse el efecto conjunto de ellos, carbono y elementos aleantes, mediante el concepto de carbono equivalente.

La Tabla 21 presenta los valores obtenidos de carbono equivalente, según la ecuación 14, recomendada por el Instituto Internacional de la Soldadura (IIW) y descrita en la introducción de esta memoria.

$$CE_{IIW} = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15 \quad (14)$$

Tabla 21. Carbono equivalente (CE) y tiempo crítico ($t_{8/5}$) para cada uno de los 14 aceros patinables fabricados.

Acero	CE	$t_{8/5}$ [184]
<i>C1</i>	0,34	27,46
<i>C2</i>	0,33	27,48
<i>C3</i>	0,39	35,56
<i>C4</i>	0,37	41,73
<i>C5</i>	0,43	73,37
<i>C6</i>	0,52	174,33
<i>C7</i>	0,39	36,83
<i>C8</i>	0,39	49,78
<i>C9</i>	0,47	107,05
<i>C10</i>	0,54	202,27
<i>C11</i>	0,44	49,58
<i>C12</i>	0,47	77,98
<i>C13</i>	0,53	139,00
<i>C14</i>	0,56	190,64

En la Figura 107 se representa el riesgo de agrietamiento en frío de las soldaduras en función del contenido de carbono y del carbono equivalente, calculado según la ecuación 14.

En esta figura se definen tres zonas diferenciadas:

Zona 1. Donde el riesgo de agrietamiento es poco probable

Zona 2. Donde el agrietamiento puede ocurrir. Para evitarlo debe controlarse la velocidad de enfriamiento de la soldadura, controlando la dureza de la ZAT hasta el valor crítico de 350 HV. Para espesores de chapas superiores a 15 mm debería considerarse realizar precalentamiento en la unión a soldar.

Zona 3. Existe riesgo de agrietamiento en la soldadura. Se considera necesario utilizar electrodos con aportación de bajo hidrógeno y un precalentamiento adecuado en función de la energía aportada por el proceso de la soldadura. Al presentarse microestructuras de temple debe considerarse obligatorio controlar la dureza de la ZAT y realizar ensayos de doblado para asegurar la ductilidad de la unión soldada.

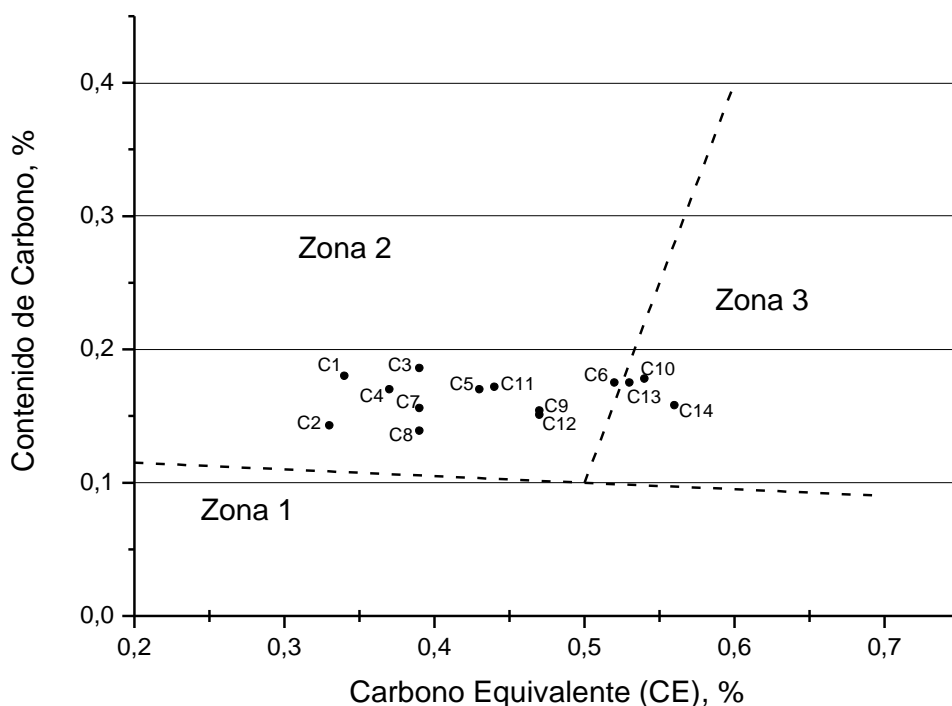


Figura 107. Riesgo de agrietamiento en frío de las soldaduras en función del contenido en carbono y del carbono equivalente de los aceros estructurales.

Al situar los aceros estudiados en la Figura 107, se observa que:

- los aceros designados como C10, C13 y C14 presentan riesgo de fisuración, por lo que deben estudiarse las condiciones de enfriamiento de las soldaduras.
- los aceros C6, C9 y C12 se sitúan próximos al límite entre zona 2 y zona 3; la microestructura y dureza de la ZAT debe ser controlada.
- los aceros restantes (C1, C2, C3, C4, C5, C7, C8 y C11) no deben presentar dificultad de soldabilidad por agrietamiento en frío.

En la Tabla 21 se presentan asimismo los resultados correspondientes del tiempo crítico de enfriamiento entre las temperaturas de 800 y 500 °C, $t_{8/5}$, según Yurioka y col. [184]. Yurioka y col. formularon una relación basada en el carbono equivalente, para establecer el tiempo crítico ($t_{8/5}$) que permite evitar en la zona afectada térmicamente (ZAT) transformaciones martensíticas. Dicha relación es mostrada a continuación:

$$\text{Log } t_{8/5} = 2,69 \text{ CE}_{\text{yurioka}} + 0,32 \quad (19)$$

Donde $t_{8/5}$ es el tiempo crítico y CE es el carbono equivalente, definido según Yurioka y col. como

$$\text{CE}_{\text{Yurioka}} = \%C + (\%Mn/3.6) + (\%Cu/20) + (\%Ni/9) + (\%Cr/5) + (\%Mo/4) \quad (20)$$

Puede observarse de la Tabla 21 que precisamente los aceros C10, C13 y C14, localizados en la zona 3 (Figura 107), y los aceros C6, C9 y C12, próximos a ella, necesitan un tiempo de enfriamiento más alto, entre las temperaturas de 800 y 500 °C, para evitar la formación de microestructuras de temple y por tanto de riesgo de fragilización por hidrógeno.

La práctica ha demostrado que el soldeo de aceros al carbono de baja aleación no presenta dificultades de soldabilidad cuando el contenido de carbono equivalente (CE_{IIW}) sea inferior a 0,4% [185]. Otros autores [141] fijan un máximo de 0,43% para el CE o incluso un valor ligeramente menor si se trata de soldar espesores gruesos o uniones fuertemente embridadas. Según esto, y de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 21 y Figura 107, los aceros incluidos dentro de la zona 3 o próximos a ella pueden presentar soldabilidad comprometida con el criterio de fisuración en frío. Considerando las durezas obtenidas en la ZAT puede observarse que para los aceros

C10 (Figura 96) y C13, C14 (Figura 98) se supera la dureza de 350 HV en las proximidades del cordón de soldadura cuando el material de aportación es de bajo contenido en níquel, y no es superado ese valor cuando el electrodo de aportación es de alto contenido en níquel.

En el resto de los aceros no se alcanzan valores tan altos de dureza en la ZAT y la diferencia en la utilización de ambos tipos de electrodo no es apreciable.

Para verificar la soldabilidad de las uniones soldadas se mecanizaron probetas para ensayos de doblado de diferentes aceros soldados con electrodo BN, traccionando la soldadura por la superficie de cara y raíz en los diferentes aceros. El doblado se realizó mediante mandril de 12mm de diámetro y ángulo de doblado mínimo de 90°.

En la Figura 108, correspondiente a los aceros incluidos en la zona 2, aceros designados como C2 y C7, puede observarse que el ensayo de doblado a 120°, la soldadura se comporta perfectamente, aun con la existencia de defectos superficiales de mordedura. Obsérvese en la Figura 108 las macrosecciones correspondientes para cada acero de la union soldada.

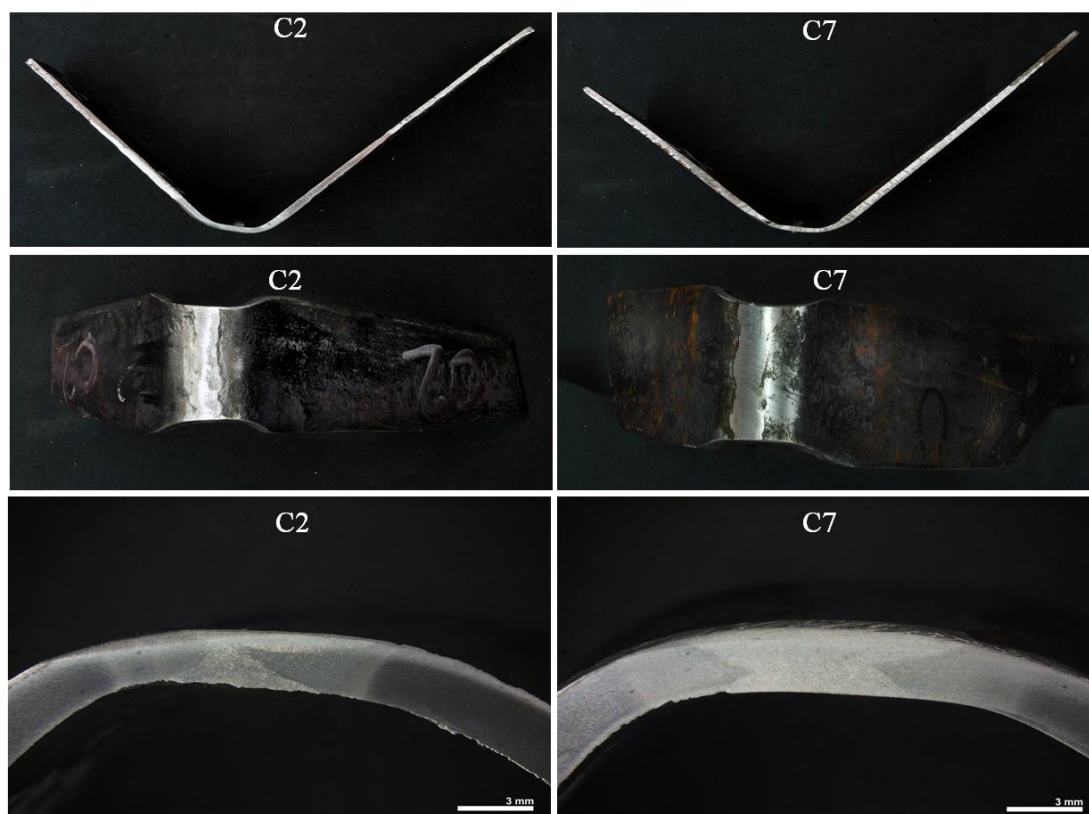


Figura 108 . Doblados de los aceros C2 y C7 junto con las correspondientes macrosecciones de la unión soldada.

Por el contrario, en los aceros incluidos en la zona 3, con mayor contenido en aleantes, el ensayo de doblado presenta grietas localizadas en el borde del cordón de soldadura cuando el material de aportación es de bajo contenido de níquel (BN). Como representación se muestran en la Figura 109 las fotografías correspondientes al acero C14.

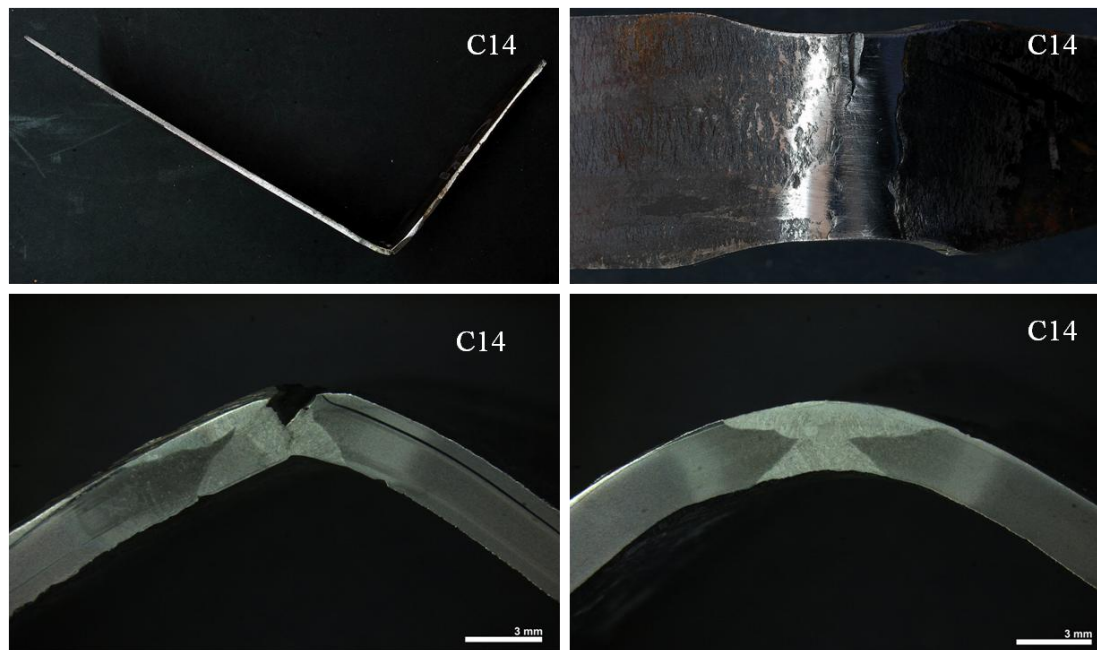


Figura 109. Doblado de probetas del acero C14. Obsérvese la presencia de grietas localizadas en el borde del cordón de soldadura.

➤ Ductilidad de las uniones soldadas con defectos

En uniones soldadas de bajo espesor (3mm) la presencia de defectos superficiales, en la dirección de la soldadura (mordeduras de borde), constituye un defecto muy sistemático ya que pone en peligro la ductilidad de la unión en su conjunto.

Para estudiar el comportamiento real de la zona afectada por el ciclo térmico, se ensayaron mediante doblado probetas de soldadura con mordedura de borde desplazando el eje del punzón de doblado precisamente sobre estos defectos, con objeto de concentrar el esfuerzo de tracción sobre ellos. Puede observarse en la Figura 110, correspondiente a los aceros C2 y C7, la ausencia de defectos producidos en la unión soldada. Las mordeduras no han producido la propagación de estos defectos como grietas en la unión soldada.

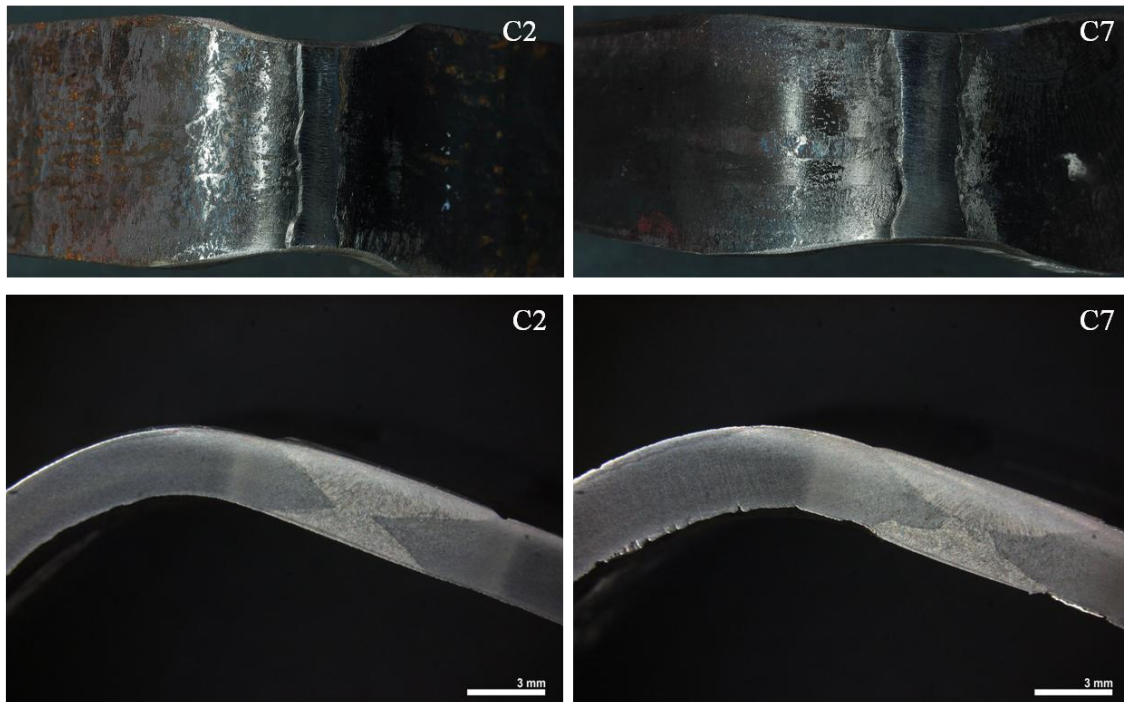


Figura 110. Doblado de probetas de los aceros C2 y C7

Como ejemplo de la sensibilidad de los defectos superficiales en el ensayo de doblado, pueden observarse las Figuras 111, 112 y 113, correspondientes al acero designado como C6 de mayor aleación, cómo la mordedura inicia su propagación a través del borde de fusión (veáse Figura 111), donde un importante defecto de mordedura superficial no ve comprometida la unión soldada cuando la zona de máxima tracción en el ensayo de doblado se localiza en la zona afectada del lado opuesto al defecto, según se reproduce en la fotografía (b) de la Figura 112 y se muestra con mayor claridad en las microfotografías mostradas en la Figura 113.

Se comprueba, por tanto, que en los aceros de mayor aleación los defectos superficiales deben ser muy tenidos en cuenta, al presentar la unión soldada una menor ductilidad.



Figura 111. Doblado del acero C6. Obsérvese el defecto de mordedura en el borde de la zona fundida.

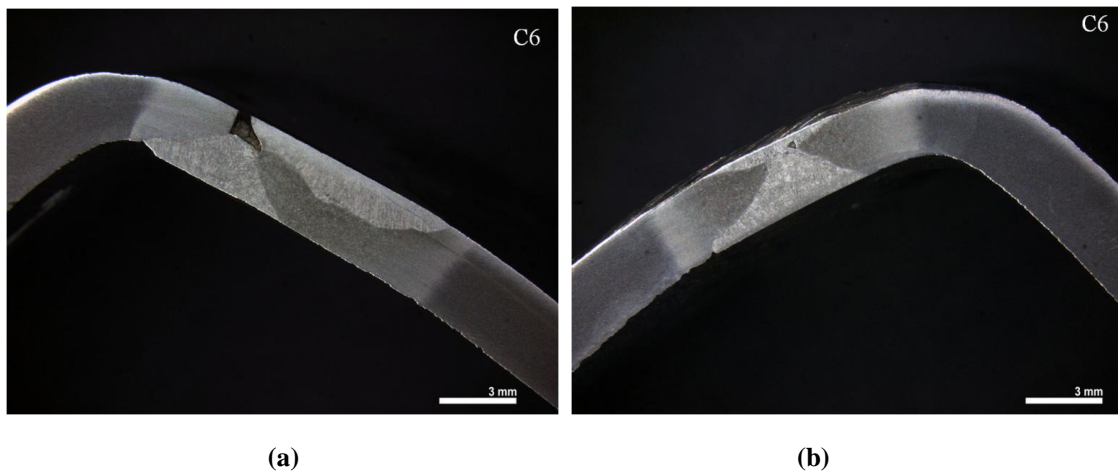


Figura 112. Macrografías de las uniones soldadas del acero C6.

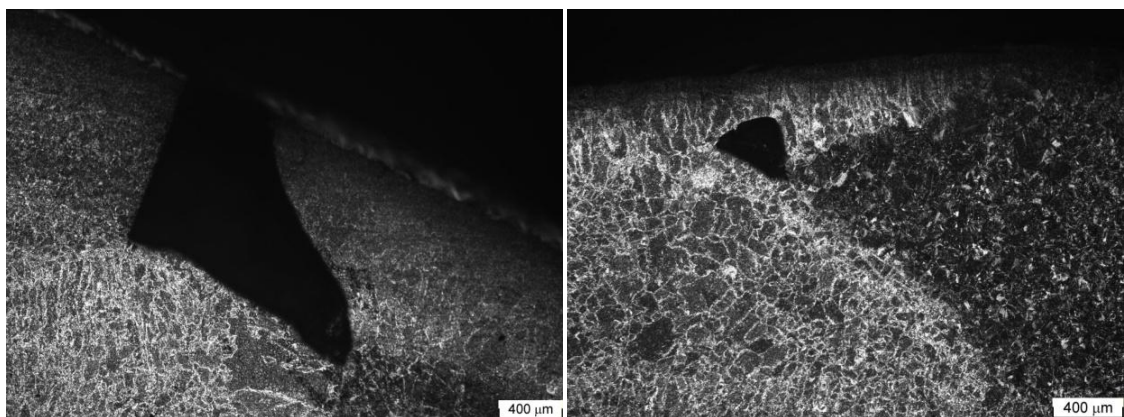


Figura 113. Microfotografías de los defectos superficiales de las uniones soldadas en el acero C6.

El ensayo de microdureza realizado en las correspondientes uniones soldadas puso de manifiesto que:

- Para el acero C2, con baja aleación de Ni y Cr y con dureza en el intervalo de 225-230 HV, el material de aportación (zona fundida) mantiene una dureza en el intervalo 240-255 HV y la máxima dureza de la ZAT es 276 HV en un límite de la zona de fusión, bajando hasta 220-230 HV en la zona de afino de grano. Esta baja dureza y su homogeneidad permite un excelente comportamiento en la ductilidad del acero, no considerándose muy influyentes los pequeños defectos superficiales producidos en la ejecución de la soldadura.

En las fotografías mostradas en la Figura 114 se observa la ausencia de grietas en la unión soldada tras el ensayo de doblado, aún presentando defectos superficiales de mordedura de borde.

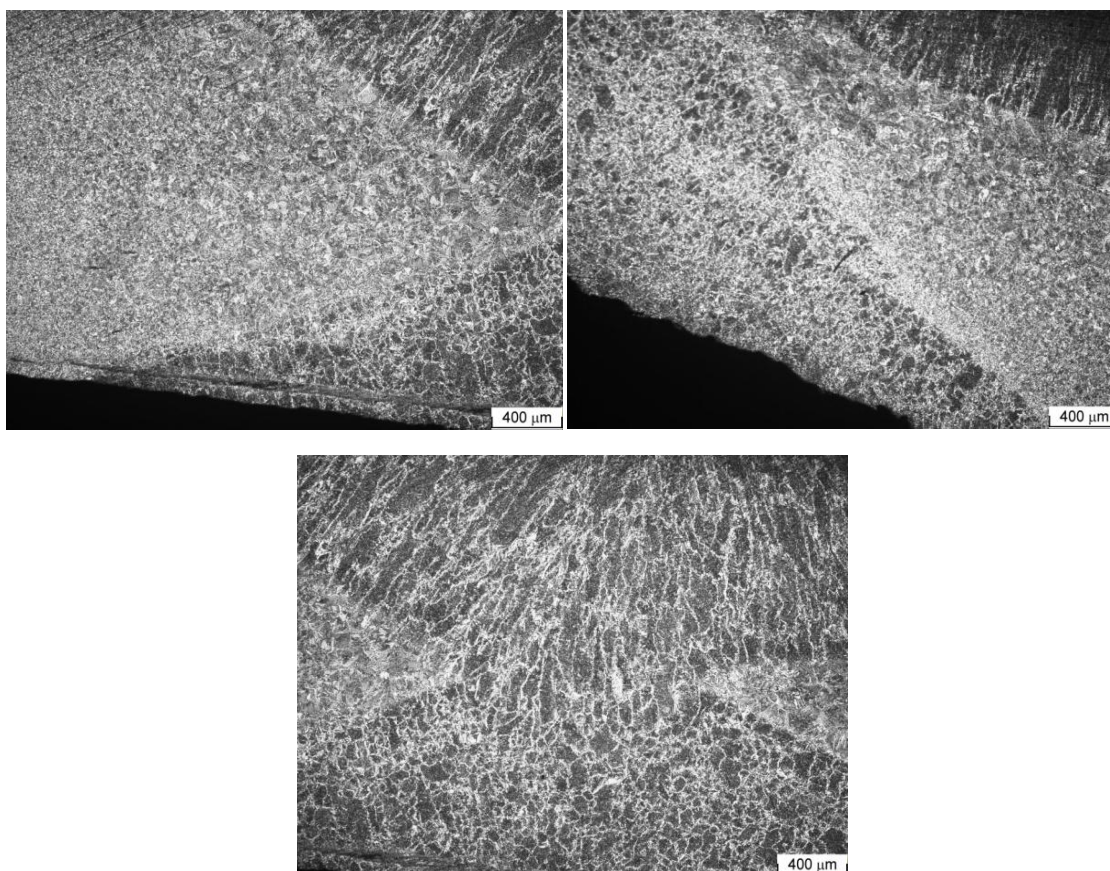


Figura 114. Microfotografías de la unión soldada del acero C2 tras el ensayo de doblado.

Se observan las diferentes microestructuras producidas por el proceso de soldadura en la zona ZAT, que en función de la velocidad del enfriamiento transformaron a ferrita-perlita de grano inferior al metal base y Widmanstätten, como consecuencia del avance de la soldadura.

Estos cambios microestructurales no afectan las propiedades mecánicas y metalúrgicas de la soldadura permitiendo un excelente comportamiento en la ductilidad del acero.

- En el acero C7 se incrementa el contenido en cromo y el estudio de microdureza pone de manifiesto un comportamiento muy similar respecto a su comportamiento de ductilidad. En efecto, posee una dureza similar en el material base de 225-240 HV, y una dureza en zona fundida de 240-270 HV, la zona afectada térmicamente alcanza valores máximos en zona de línea de fusión de 286 HV, manteniéndose en el intervalo de 250-260 HV dentro de ella. Es esperado un comportamiento similar al acero anteriormente considerado (C2) y en efecto la ductilidad de la unión soldada es excelente.
- Por el contrario, para el acero C14, con elementos aleantes con valores más elevados en cobre y níquel, se obtienen valores de dureza en el intervalo de 240-275 HV y lógicamente valores similares a los anteriores en la zona de fusión, 250-280 HV, teniendo en cuenta que el electrodo empleado como material de aporte es el mismo, la máxima dureza de la ZAT en el borde de fusión se evalúa en el intervalo de 370 - 445 HV.

Esta alta dureza en la zona próxima al borde de fusión, constituida por microestructuras de martensita, supone una línea de baja ductilidad con muy poca deformación antes de producirse la rotura, lo que la hace muy sensible a pequeños defectos superficiales de mordedura localizada precisamente en dicha zona.

En las fotografías mostradas en las Figuras 115 y 116 se observa la localización de fisuras en ambas zonas del borde de fusión (microestructura martensítica) y su propagación posterior por la zona de metal fundido.

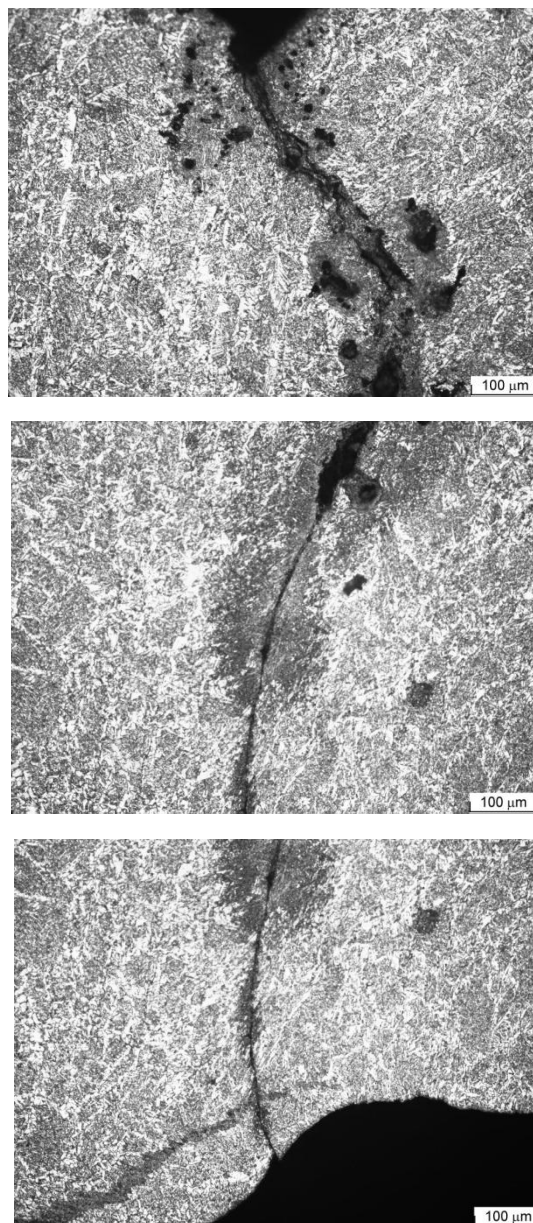


Figura 115. Microfotografías de la localización de fisuras y su proyección en la unión soldada del acero C14 tras el ensayo de doblado.

Obsérvese la microestructura martensítica formada por el proceso de soldadura en la zona ZAT a ambos lados de la unión soldada, permitiendo así que bajo la acción de una fuerza de tracción pueda deformarse la unión soldada hasta su rotura.

Se constata que en los aceros con composición similar al C14, el ciclo térmico de soldadura origina temple en zona próxima al borde de fusión, donde la velocidad de enfriamiento de la unión soldada es superior y como consecuencia la ductilidad de dicha zona es muy reducida, siendo más sensibles a los defectos superficiales. La soldadura de estos aceros requiere disminuir su velocidad de enfriamiento, por medio de un

precalentamiento inicial del acero, con el fin de conseguir una ductilidad en las uniones soldables menos sensibles a la presencia de defectos, que al ser solicitadas a esfuerzos de tracción, produzcan la rotura del material.

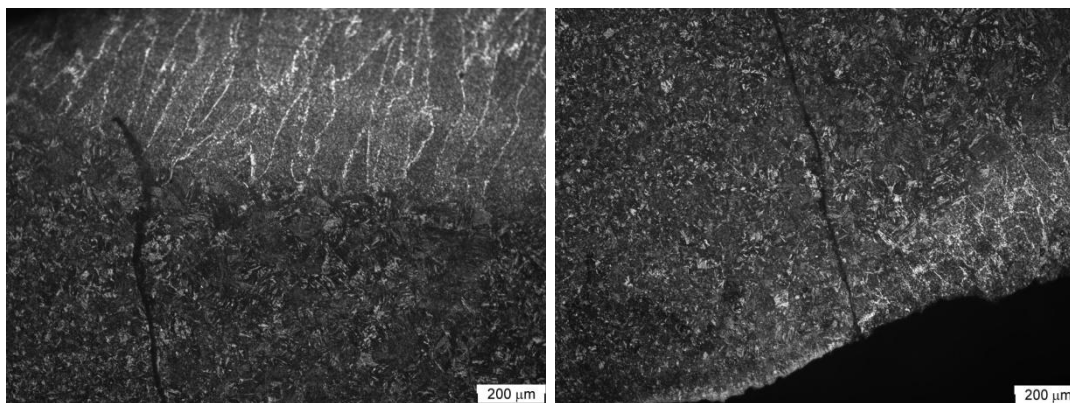


Figura 116. Microfotografías de la localización de fisuras y su proyección en la zona posterior de la unión soldada del acero C14 tras el ensayo de doblado.

4.3.3.5. Distribución de elementos aleantes en las uniones soldadas

Las Figuras 117 y 118 muestran la distribución de elementos aleantes en las uniones del acero C14 con electrodos BN y AN respectivamente.

Se observa que para el metal con aporte de electrodo de BN (Figura 117) no hay una concentración de Ni, Cu o Cr en la zona ZAT, mientras que para el metal con aporte de material de AN (Figura 118) el Ni está concentrado en la zona ZAT, es decir, en la unión entre el metal base y el propio aporte. Este hecho demuestra que existe una migración del Ni aportado por el material de soldadura hacia el material base, cuando el contenido en este elemento es elevado. Los demás elementos como Cr y Cu se encuentran distribuidos uniformemente en la soldadura.

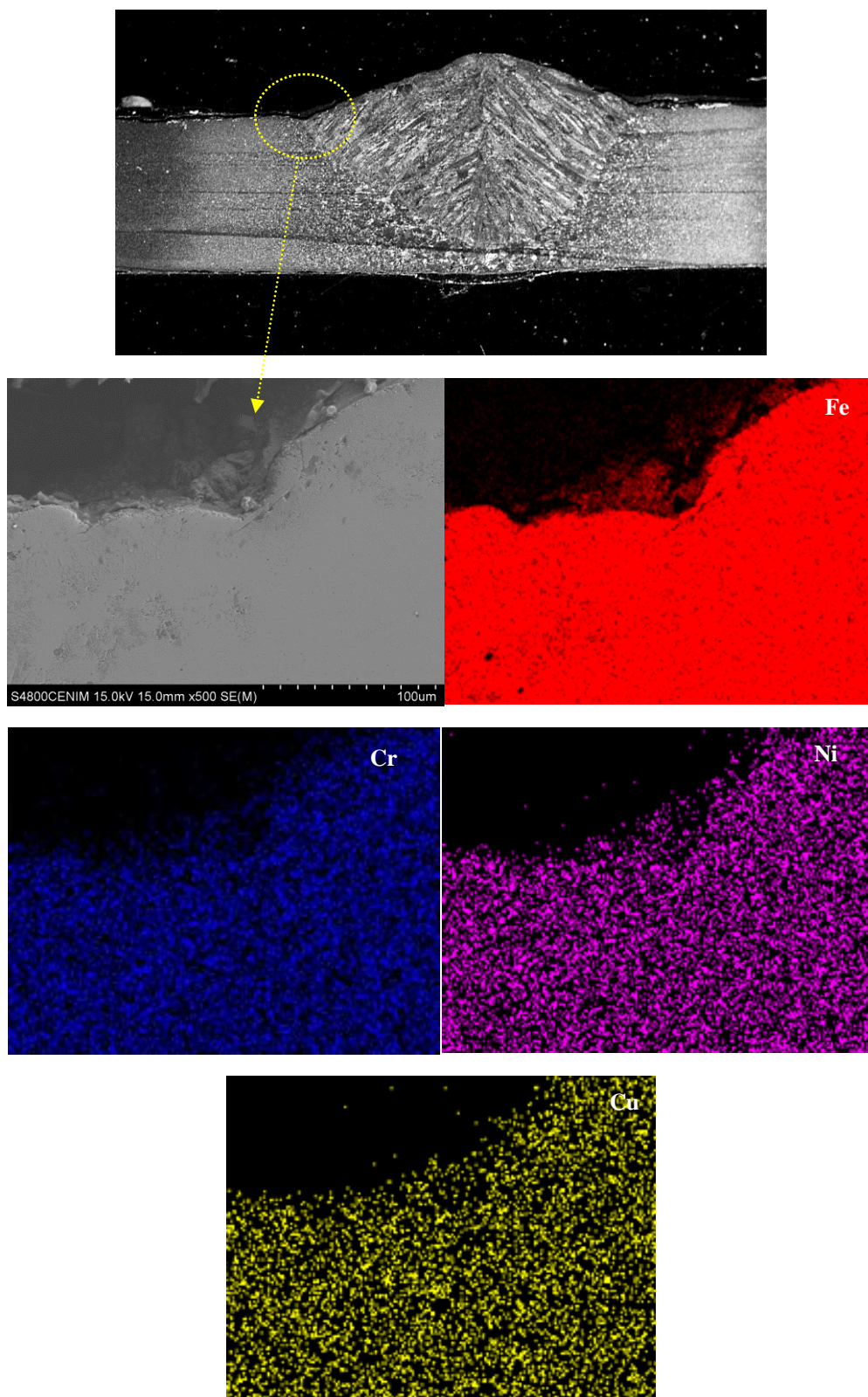


Figura 117. Distribución de los elementos aleantes en la zona afectada térmicamente (ZAT) de la unión soldada del acero C14 con el electrodo BN.

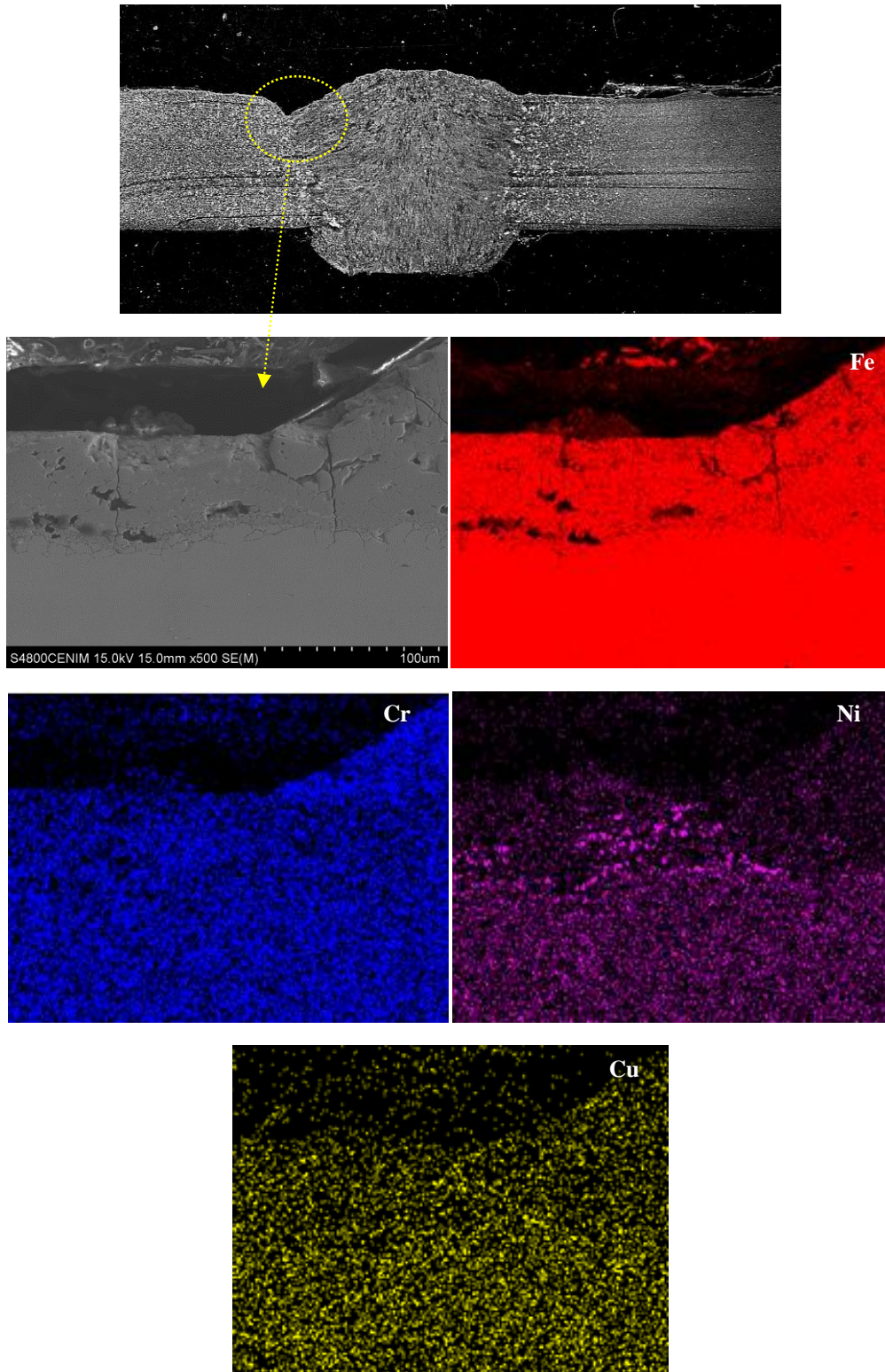


Figura 118. Distribución de los elementos aleantes en la zona afectada térmicamente (ZAT) de la unión soldada del acero C14 con el electrodo AN.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE LOS ACEROS PATINABLES

5.1.1. Evolución de la corrosión con el tiempo de exposición

El conocimiento de la evolución de la corrosión atmosférica de los aceros patinables con el tiempo de exposición es sin duda uno de los principales puntos de referencia para poder establecer medidas tendentes hacia la prevención del fenómeno de corrosión atmosférica, o en mayor medida evitarlo, y alargar así la vida útil del material. Cuanto menos se corroa el material con respecto al tiempo de exposición en la atmósfera, mayores serán las posibilidades de prolongación de la vida útil y por ende menores los costes de mantenimiento correctivo o preventivo.

La evolución de la corrosión de los aceros patinables con el tiempo para los diferentes ambientes se muestra en las Figuras 119 – 124.

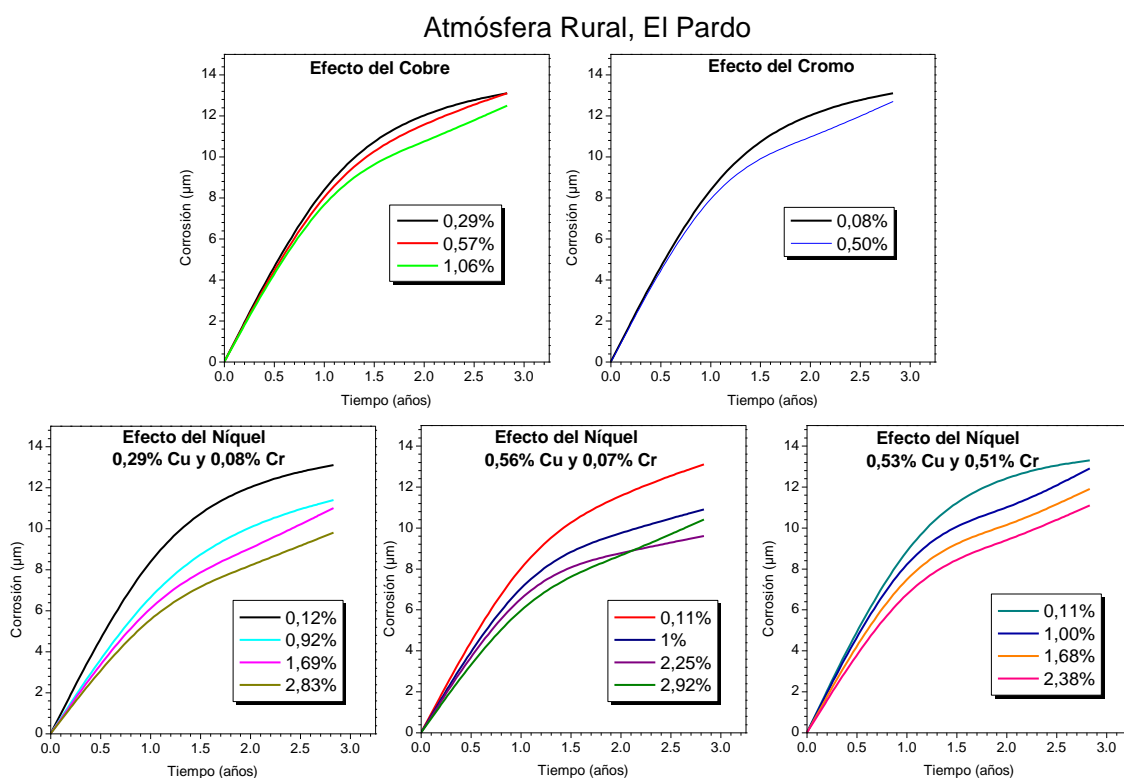


Figura 119. Evolución de la corrosión con el tiempo de los distintos aceros patinables expuestos en el ambiente rural de El Pardo.

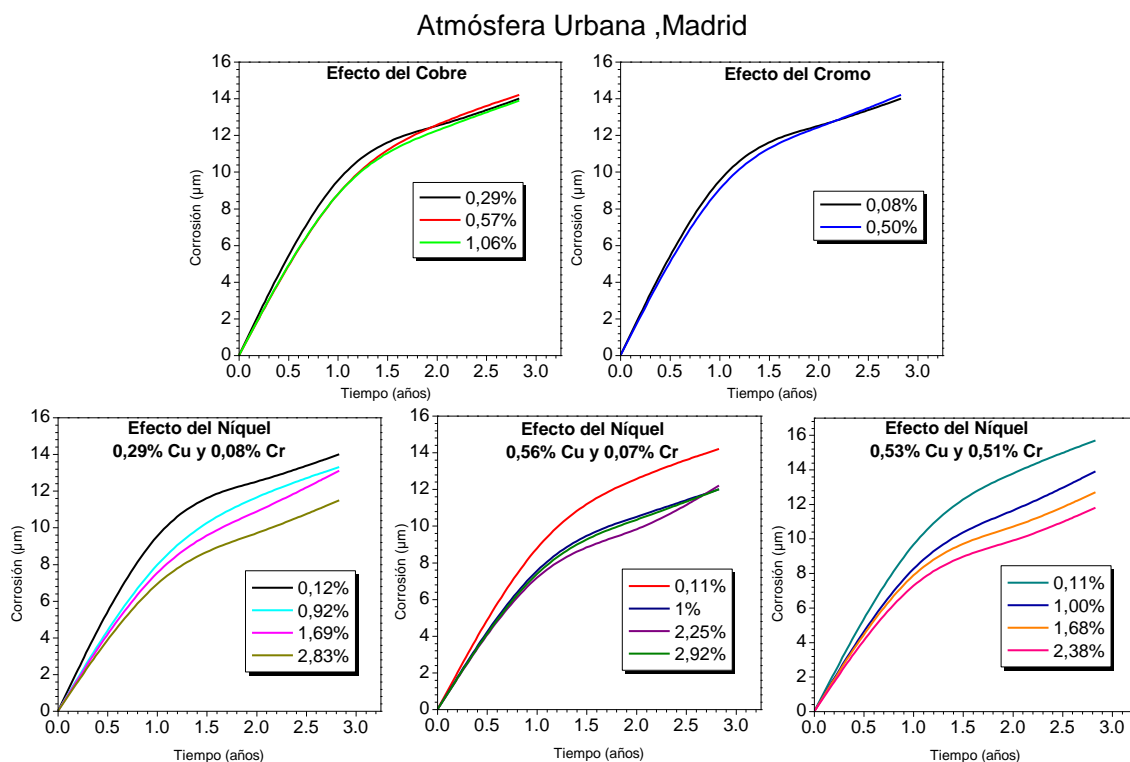


Figura 120. Evolución de la corrosión con el tiempo de los distintos aceros patinables expuestos en el ambiente urbano de Madrid.

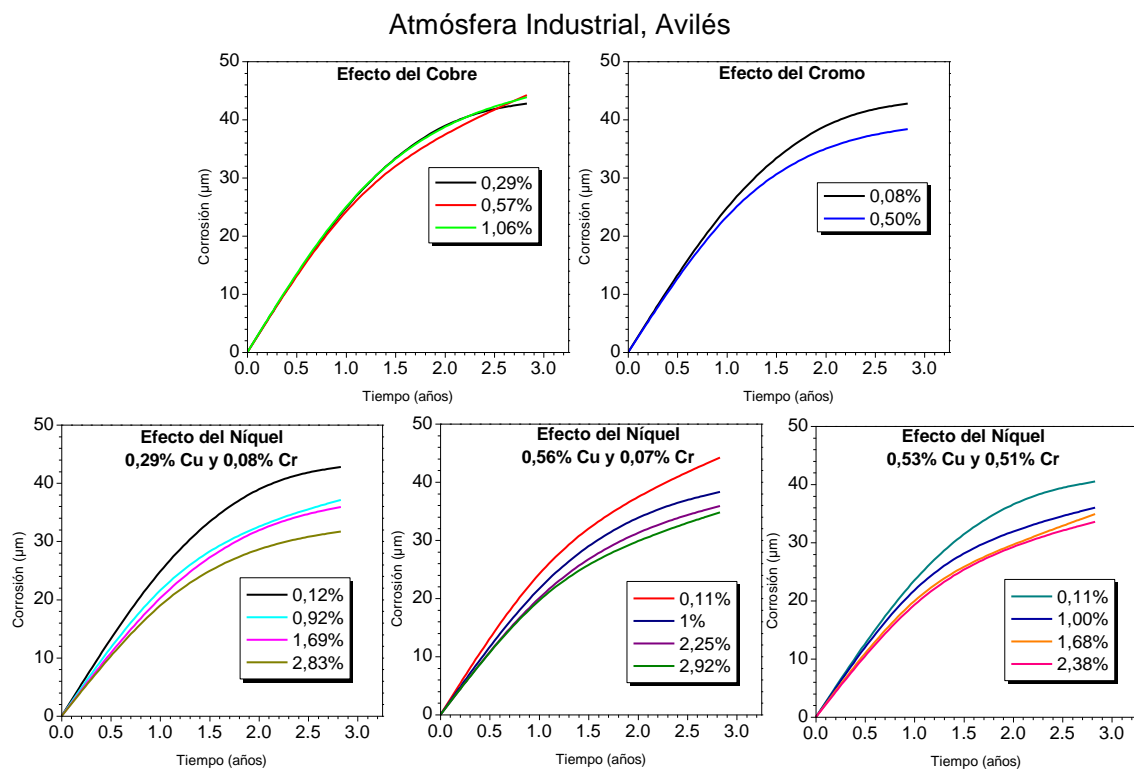


Figura 121. Evolución de la corrosión con el tiempo de los distintos aceros patinables expuestos en el ambiente industrial de Avilés.

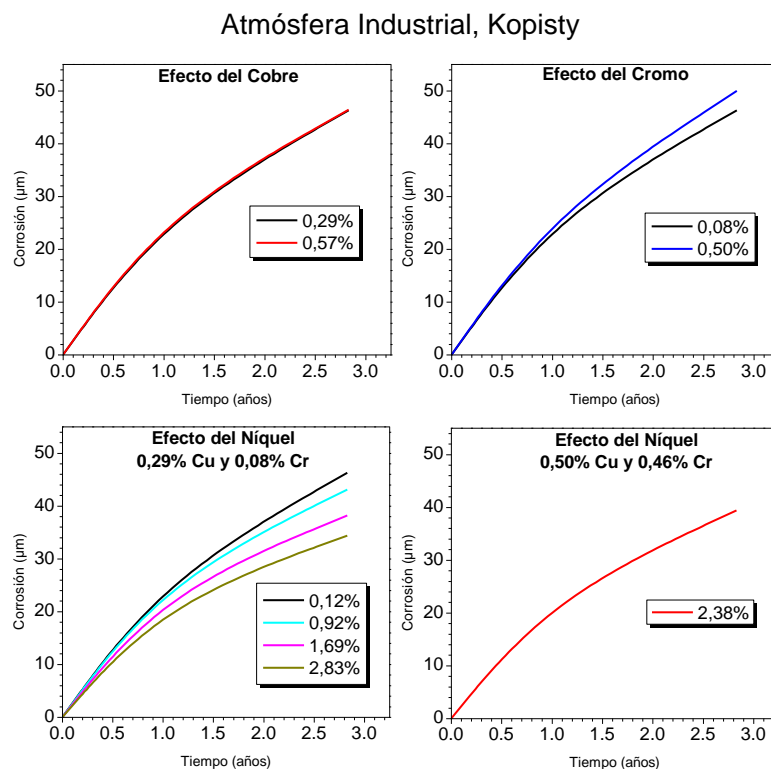


Figura 122. Evolución de la corrosión con el tiempo de los distintos aceros patinables expuestos en el ambiente industrial de Kopisty.

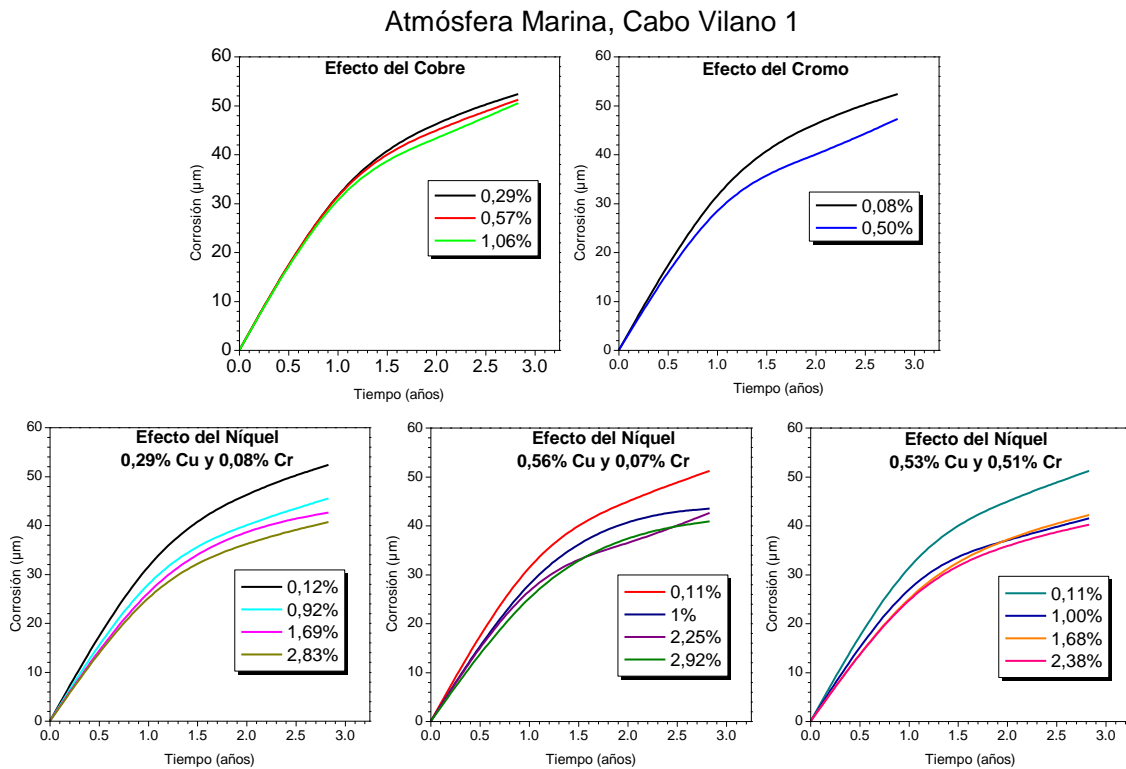


Figura 123. Evolución de la corrosión con el tiempo de los distintos aceros patinables expuestos en el ambiente marino de Cabo Vilano 1.

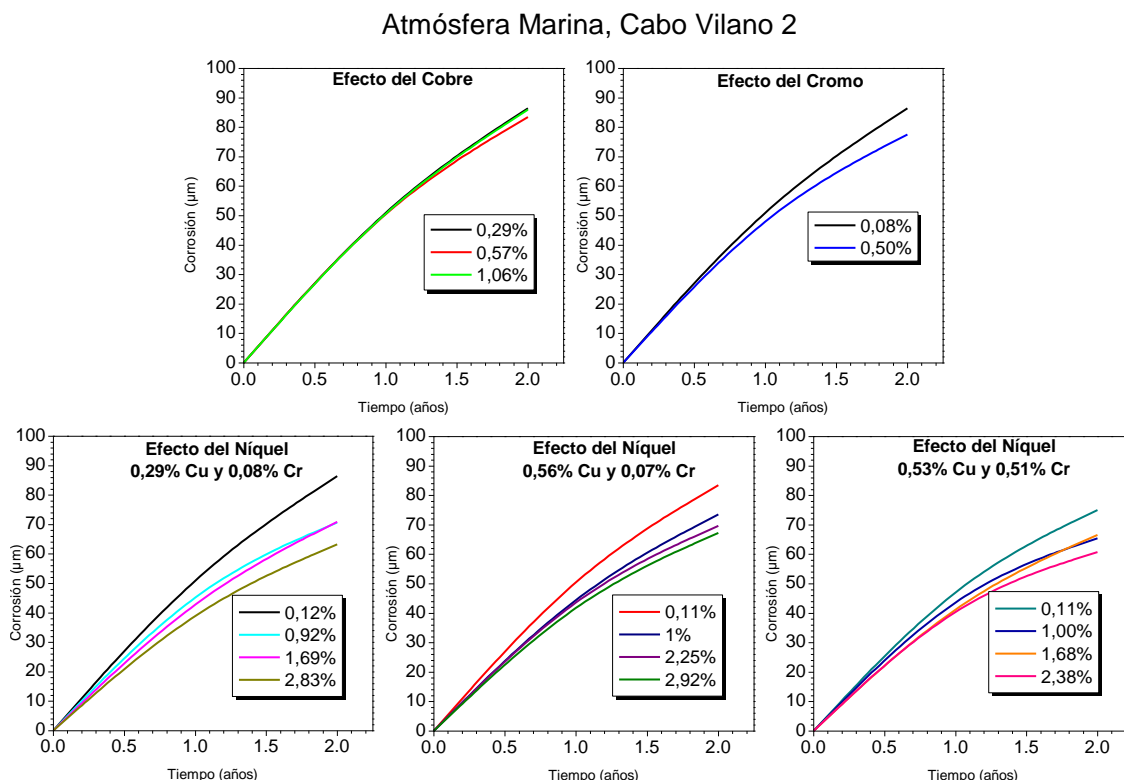


Figura 124. Evolución de la corrosión con el tiempo de los distintos aceros patinables expuestos en el ambiente marino de Cabo Vilano 2.

En las Figuras 119 a 124 se observan grandes diferencias entre los distintos aceros dependiendo de su composición, así como también de las condiciones ambientales en las cuales han estado expuestos, puntos que serán discutidos posteriormente cuando se analice el efecto de la atmósfera y de los elementos aleantes del acero patinable.

En el transcurso de la exposición atmosférica la corrosión de los aceros patinables se amortigua algo a causa de la formación sobre su superficie de capas más o menos protectoras de productos de corrosión (herrumbre).

Como ya hiciera notar Bohnenkamp y col.[186], las curvas de corrosión de los aceros de baja aleación, lo mismo que las de los aceros dulces y al carbono, recuerdan el trazado típico de las leyes parabólicas o funciones de potencia. Así, la inmensa mayoría de los datos experimentales de corrosión atmosférica de los aceros patinables [56], como en nuestro estudio, se ajustan bien a la relación cinética siguiente:

$$C = At^n \quad (21)$$

donde C es la corrosión después de un tiempo t , y A y n son constantes.

La observación de las Figuras 119 a 124 nos indica que nuestros datos de corrosión atmosférica exhiben el mismo comportamiento en todos los ambientes y para todos los aceros: crecimiento parabólico con el tiempo de exposición, sin que después de aproximadamente 3 años de exposición atmosférica se haya llegado a una estabilización de la capa de herrumbre.

5.1.2. Efecto del tipo de atmósfera

Las condiciones medioambientales afectan en gran medida el comportamiento atmosférico de los aceros patinables.

El análisis de las Figuras 119 – 124 muestra claramente que hay grandes diferencias entre la corrosión que experimentan los aceros patinables expuestos en un ambiente con respecto a otro. Valorar estas diferencias y poder establecer criterios de uso o no de un acero patinable, en función de la atmósfera de exposición, a partir del comportamiento de nuestros aceros patinables expuestos durante 3 años a las diferentes atmósferas (El Pardo, Madrid, Avilés, Kopisty, Cabo Vilano 1 y Cabo Vilano 2) será el tema a discutir. Como se discutirá más adelante, aunque en menor medida, también se observan variaciones entre las corrosiones experimentadas por los diferentes aceros dentro de un mismo ambiente.

La Figura 125, donde se muestra la corrosión del acero base (C1) en las distintas atmósferas, nos muestra claramente el efecto del medio atmosférico.

Podríamos decir que el orden de corrosividad es el siguiente:

$$\text{El Pardo, Madrid} < \text{Avilés, Kopisty} < \text{Cabo Vilano 1} < \text{Cabo Vilano 2}$$

Las menores corrosiones se presentan en las atmósferas rurales y urbanas, y las mayores en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2. En una situación intermedia se localizan las restantes tres estaciones.

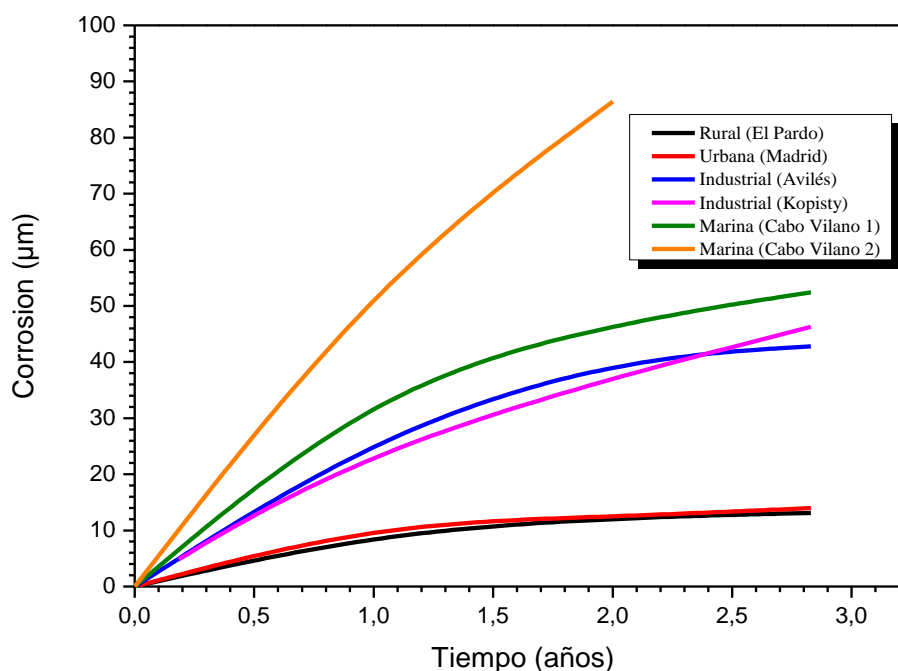


Figura 125. Evolución de la corrosión del acero base C1 con el tiempo de exposición en las diferentes estaciones atmosféricas.

Las dos atmósferas industriales consideradas, Avilés y Kopisty, presentan un mayor grado de corrosividad con respecto a las atmósferas rural y urbana. Dos son los factores que han contribuido a su mayor corrosividad: el mayor tiempo de humectación (TDH ~ 45%) y la presencia de SO_2 en el ambiente (4,6 $\text{mg}/\text{m}^2\text{día}$ en Avilés y 14,2 $\text{mg}/\text{m}^2\text{día}$ en Kopisty). Es conocido el gran efecto acelerador del SO_2 en la corrosión atmosférica de los aceros [187].

En cuanto a las atmósferas marinas el factor acelerador de la corrosión reside en los iones cloruro, que procedentes del mar se depositan sobre las superficies metálicas [188]. En efecto, el depósito de partículas salinas sobre la superficie metálica acelera su corrosión, sobre todo si, como en el caso de los cloruros, pueden dar lugar a productos de corrosión solubles en lugar de los escasamente solubles que se forman en agua pura. Por otro lado, los cloruros, disueltos en la capa de humedad, elevan considerablemente la conductividad de la película de electrolito sobre el metal y tienden a destruir eventuales películas pasivantes.

Para que el ion cloruro acelere la corrosión es necesario que la superficie metálica este humedecida. El valor de la HR a partir de la cual la sal comienza a absorber agua de la atmósfera (higroscopicidad) parece ser crítico desde el punto de vista de la corrosión. Ambler y Bain [189] comprobaron que la humedad del 78%, que es la de equilibrio con una solución saturada de NaCl, coincidía con una fuerte aceleración de la corrosión del acero al carbono.

La salinidad de las atmósferas marinas varía dentro de muy amplios límites, desde valores extremos en áreas de aguas muy agitadas (rompientes) a valores bajos en zonas de agua de mar en calma. Entre las variables con influencia en la salinidad atmosférica destacan: régimen de vientos dominantes (dirección y velocidad), distancia a la costa, topografía de la zona, altitud, etc. [190]

La Figura 126 representa la variación de la salinidad con la distancia a la costa en las dos estaciones de corrosión atmosférica de Cabo Vilano.

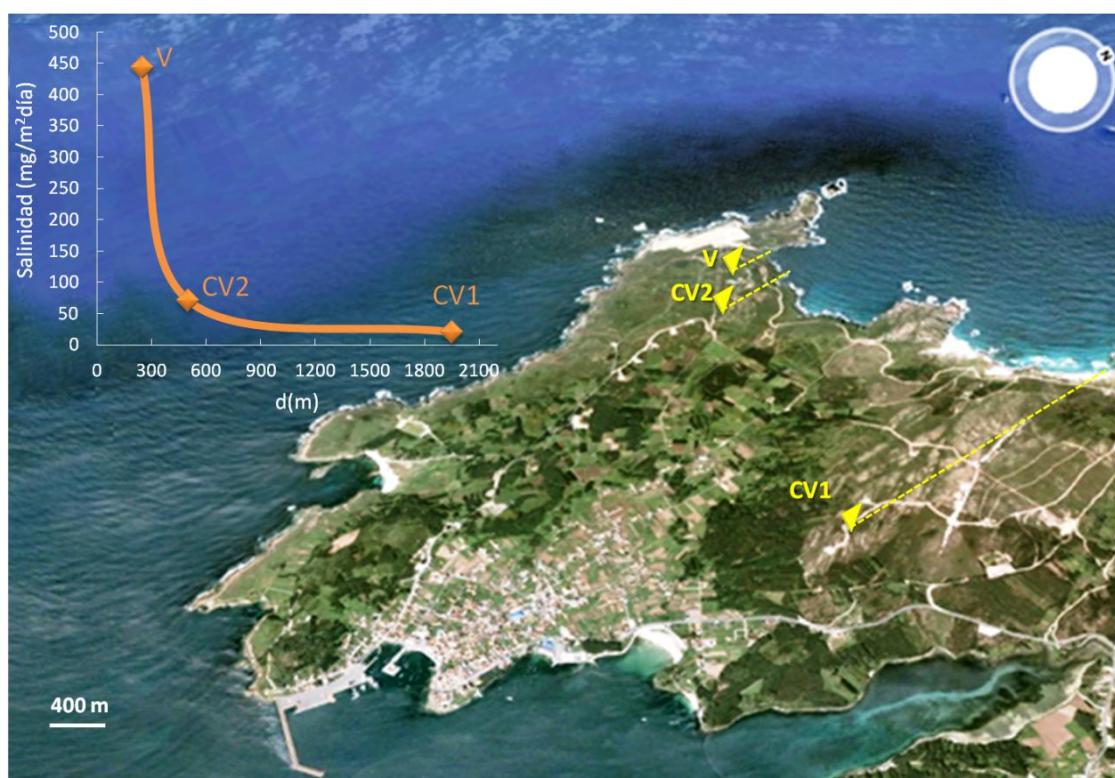


Figura 126. Variación de la salinidad con la distancia (d) a la costa en las estaciones de corrosión atmosférica de Cabo Vilano 1 (CV1), Cabo Vilano 2 (CV2) y Viravento (V).

El dato de salinidad de la estación de Viravento (V) corresponde a otro estudio que está realizando actualmente el grupo de investigación [191].

En cuanto a la relación existente entre salinidad y corrosión metálica, la gráfica de la Figura 127 muestra claramente la linealidad entre ambas variables en un amplio intervalo de concentración de ion cloruro.

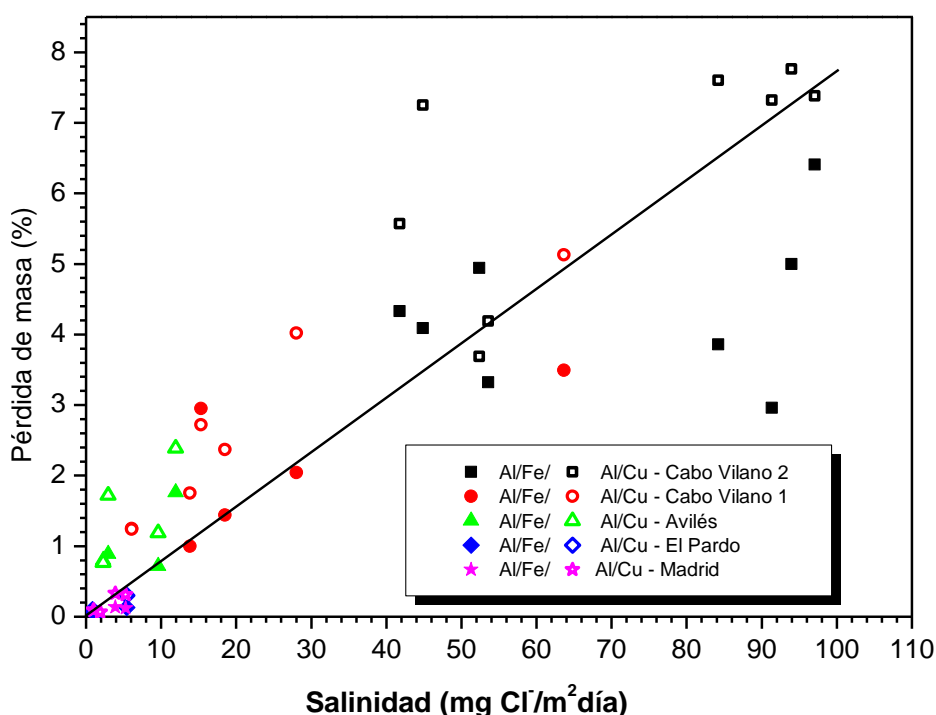


Figura 127. Relación existente entre salinidad (mg Cl⁻/m² día) y corrosión metálica (% pérdida de masa) experimentada por los pares Al/Fe y Al/Cu expuestos en los diferentes ambientes.

Ello explica las mayores corrosiones experimentadas por todos los aceros (Figuras 123 y 124) en las estaciones marinas con relación a las otras estaciones atmosféricas, en especial en la atmósfera Cabo Vilano 2 de mayor salinidad atmosférica.

5.1.3. Efecto de los elementos aleantes

En la composición de los aceros patinables, los elementos aleantes juegan un papel muy decisivo en cuanto a su resistencia a la corrosión atmosférica, cuestión que ha sido

reportada en muchas investigaciones referidas en la literatura. También en el presente trabajo se ha observado que, independientemente de los ambientes en que estuvieron expuestos, los aceros patinables con las mayores concentraciones en Cu, Cr y Ni presentan las menores tasas de corrosión, indicando un posible efecto sinérgico en el comportamiento de estos elementos aleantes actuando conjuntamente.

El estudio del efecto de los distintos elementos aleantes (Cu, Cr y Ni), actuando bien aisladamente o en combinación, tratando de buscar sinergismos en su comportamiento, es discutido a continuación.

a. Elementos aleantes actuando aisladamente:

- **Efecto del Cobre (Cu)**

El cobre es el elemento aleante más clásico en la composición del acero patinable convencional, fue el primero en ser incorporado en los aceros patinables y desencadenó el nacimiento de este tipo de aceros. El efecto que produce el Cu sobre la corrosión atmosférica del acero ha sido evaluado en este estudio utilizando tres niveles de composición: 0,29% (C1), 0,57% (C2), y 1,06% (C3), manteniéndose muy bajos los contenidos en Ni y Cr, 0,12% y 0,08% respectivamente. La Figura 128 muestra en forma de diagrama de barras la corrosión al cabo de 3 años de exposición de los aceros patinables C1, C2 y C3 expuestos en los diferentes tipos de ambiente. Los coeficientes **R** de reducción (o aumento) del ataque por el incremento del contenido en Cu con relación a la aleación base (acero C1) se indica en la parte superior de las barras.

No se observan grandes diferencias en las tasas de corrosión al aumentar el contenido en cobre del acero patinable de 0,29% a 0,57% y 1,06%; los coeficientes de reducción del ataque corrosivo (R) son muy bajos ($\leq 5\%$). Nuestros resultados confirman las primeras observaciones de Buck [65] que señalaba que para concentraciones de cobre superiores al 0,25% las mejoras en el comportamiento de la aleación eran insignificantes; Buck reveló que al alear acero al carbono con cobre mejoraba la resistencia a la corrosión atmosférica. La presencia de tan solo 0,04% de cobre en un acero al carbono mejoraba sensiblemente su comportamiento anticorrosivo en la atmósfera, y concentraciones superiores a 0,25% apenas experimentaban mejoras. Más tarde, en 1961, Larrabee y

Coburn confirmaron los resultados de Buck, marcando como límite inferior 0,05% y 0,20% como límite superior [67].

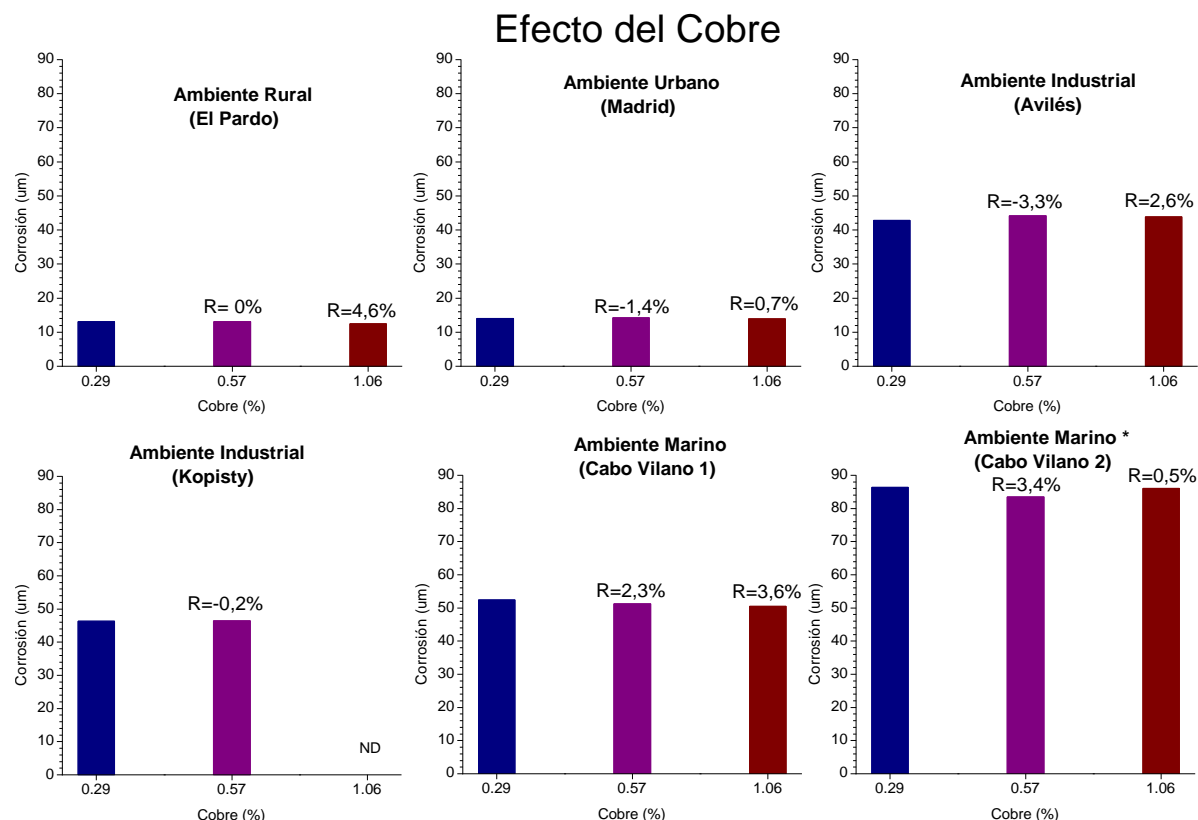


Figura 128. Efecto del contenido en cobre en la corrosión al cabo de 3 años de exposición de los aceros patinables en las distintas atmósferas.

* Los datos de esta estación corresponden a dos años de exposición. ND= dato no disponible

• Efecto del Cromo (Cr)

El efecto que ejerce el cromo en la corrosión atmosférica de los aceros patinables es probablemente el mejor comprendido de todos los elementos aleantes. De acuerdo a los trabajos iniciales de Copson [74] y Larrabee y Coburn [67], la adición de cromo al acero al carbono produce una mejora significativa en la resistencia a la corrosión atmosférica, sin embargo, es necesaria la presencia de al menos 0,1% Cu para que su efecto sea más notorio. Así, la pérdida de masa de los aceros al carbono experimenta un descenso para concentraciones de cromo de hasta 1,2%.

En nuestro estudio el efecto aislado que produce el Cr sobre la corrosión atmosférica del acero patinable ha sido evaluado utilizando solamente dos niveles de composición: 0,08% (C1) y 0,50% (C7), manteniéndose bajas las concentraciones de Ni y Cu, 0,12% y 0,28% respectivamente. La Figura 129 muestra el efecto del Cr en la corrosión de los aceros, al cabo de 3 años de exposición en los diferentes ambientes.

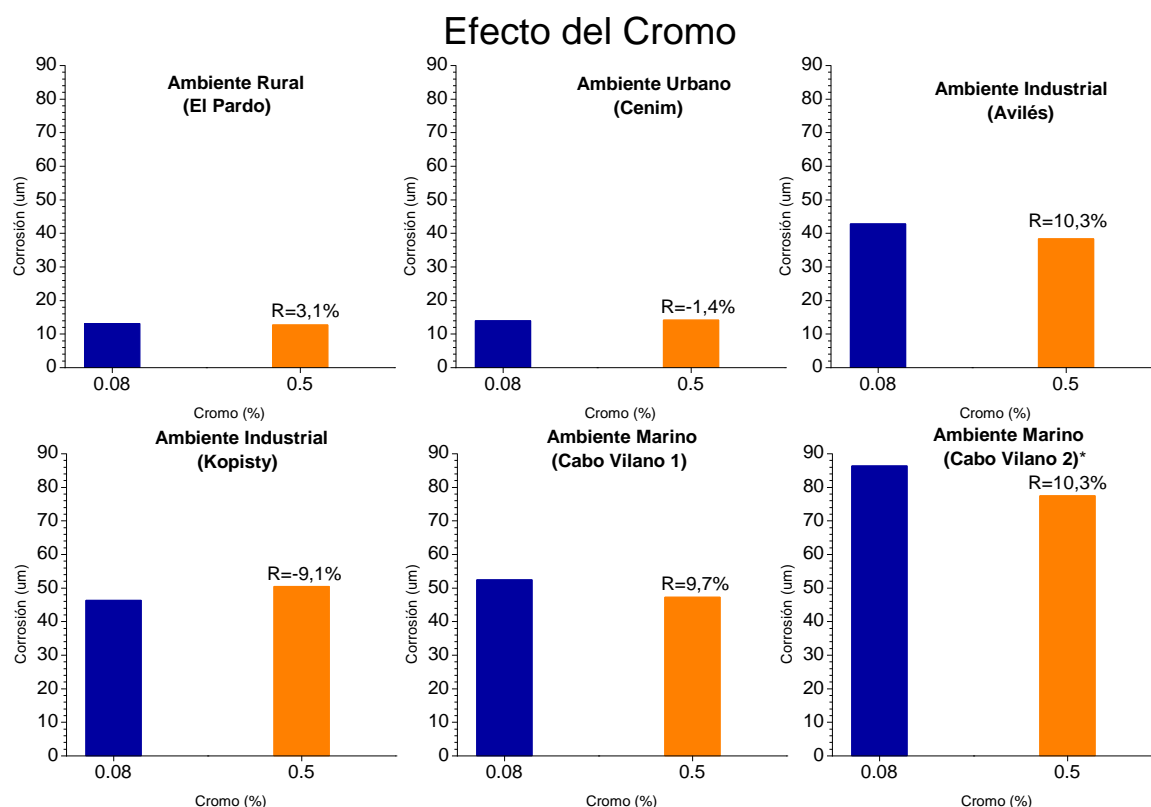


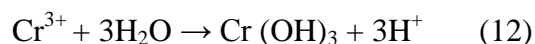
Figura 129. Efecto del contenido en cromo en la corrosión al cabo de 3 años de exposición de los aceros patinables en las distintas atmósferas.

* Los datos de esta estación corresponden a dos años de exposición.

En las atmósferas rural y urbana prácticamente resulta insignificante el efecto que produce el aumento del contenido en cromo de la aleación del 0,08% al 0,50%; los coeficientes de reducción (o aumento) de las tasas de corrosión se sitúan en el 3,1% y -1,4% respectivamente. No así en las atmósferas marinas, donde la reducción del ataque por el incremento en la concentración de cromo es bastante notable (reducciones del orden del 10%).

En cuanto al comportamiento que presenta el aleante cromo en las atmósferas industriales merece un análisis más específico; mientras en la atmósfera industrial ligera de Avilés ($[\text{SO}_2] = 4,6 \text{ mg/m}^2\text{día}$) el incremento en la concentración de cromo supone una reducción importante en la tasa de corrosión ($R = 10,3\%$), en el ambiente industrial de Kopisty, de mayor contenido en SO_2 ($[\text{SO}_2] = 14,2 \text{ mg/m}^2\text{día}$), el comportamiento es el opuesto; un aumento en el contenido en cromo aumenta la corrosión del acero patinable en un $9,1\%$. No debe extrañarnos este hecho, ya que en la literatura científica se ha citado repetidas veces el comportamiento algo errático del cromo. Así, Larrabee y Coburn [67] señalan que en ocasiones, para bajos contenidos en cobre del orden de $0,09\%$ e inferiores, la presencia de $0,6 - 1,3\%$ de Cr en el acero patinable es ligeramente perjudicial, especialmente en las atmósferas industriales. Hay que hacer constar, no obstante, que en nuestro caso las concentraciones en cobre son notoriamente superiores ($0,3\%$).

Por otro lado, es bien sabido que los ambientes algo ácidos, como podría suceder en Kopisty por el mayor contenido de SO_2 de la atmósfera, aceleran la corrosión metálica. La posible hidrólisis de los cationes metálicos



ocasionaría una disminución del pH en la superficie metálica acelerando el proceso corrosivo [88, 90].

Habrà que esperar a obtener datos a mayores tiempos de exposición para confirmar o no el efector perjudicial del cromo en este acero patinable (acero C7).

- **Efecto del níquel (Ni)**

El níquel fue incorporado en la composición de los aceros patinables para minimizar la fragilización en caliente durante el proceso de laminación, debido al enriquecimiento de cobre en la capa superficial del acero, y principalmente para mejorar la resistencia a la corrosión atmosférica en ambientes marinos [56]. Si bien su presencia aumenta la resistencia a la corrosión atmosférica en ambientes industriales y marinos, es necesaria una mayor proporción de níquel para obtener resultados semejantes respecto a los aceros al cobre. Así, después de 15,5 años de exposición en ambientes marinos e

industriales, adiciones de 1% Ni producían similares aumentos en la resistencia a la corrosión atmosférica del acero al carbono que la adición de 0,5% Cu [192].

La Figura 130 muestra el efecto aislado que produce el Ni sobre la corrosión atmosférica de los aceros, la cual ha sido evaluada utilizando cuatro niveles de composición: 0,12% (C1), 0,92% (C4), 1,69% (C5) y 2,83% (C6), manteniéndose muy bajas las concentraciones de Cu y Cr, 0,28% y 0,08% respectivamente.

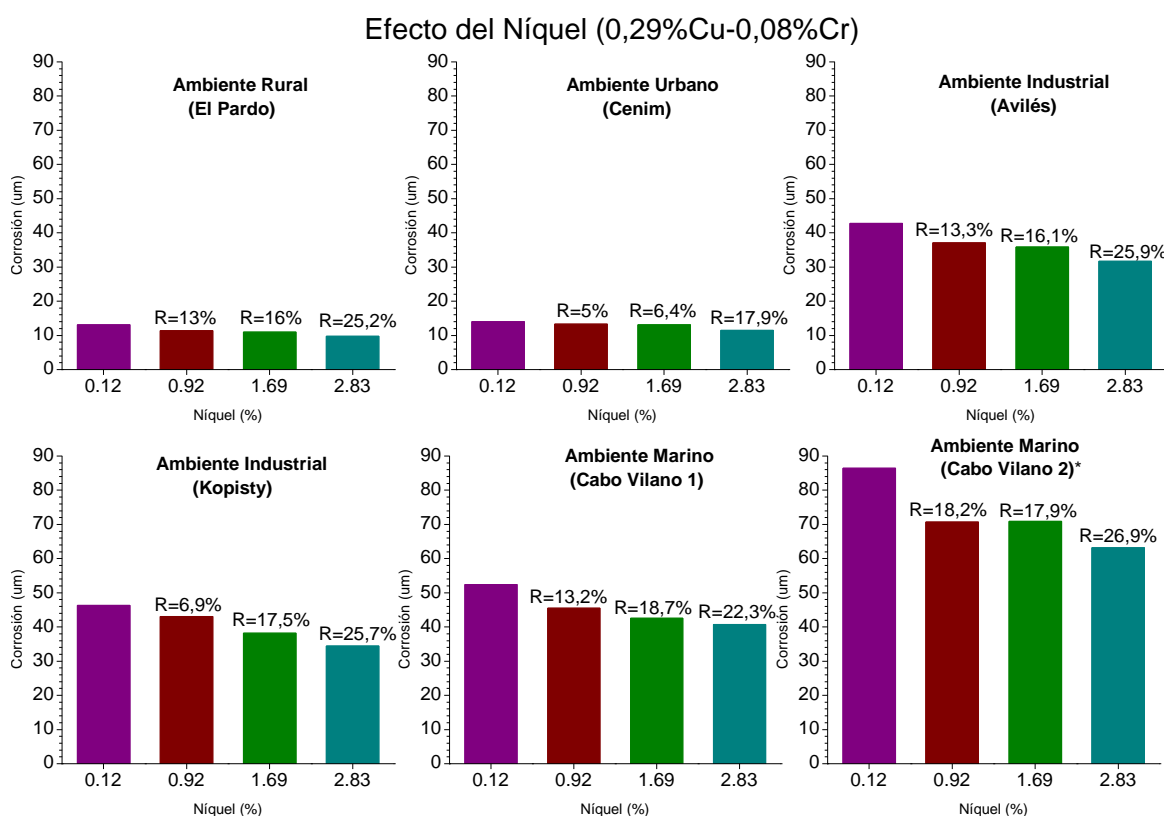


Figura 130. Efecto del contenido en níquel en la corrosión al cabo de 3 años de exposición de los aceros patinables en las distintas atmósferas.

* Los datos de esta estación corresponden a dos años de exposición.

De las gráficas observamos que a medida que aumentamos la concentración de Ni la corrosión disminuye gradualmente en todos los ambientes, siendo el acero C6, con una concentración en Ni del 2,83%, el que presenta las menores tasas de corrosión. La reducción (R) del ataque es muy elevada, mayor conforme mayor es el contenido en níquel en la aleación, pudiendo llegar al 27% para los aceros con 3%Ni.

Estos resultados coinciden con los encontrados por Díaz [108], Ekaterine y col. [193] y Usami y col. [194], estableciendo este último que una concentración de Ni de 3% es la ideal para una buena resistencia a la corrosión en ambientes marinos.

b. Actuación conjunta de los elementos aleantes:

En las Figuras 131 y 132 se expone el efecto originado en las distintas atmósferas por la actuación conjunta de los elementos aleantes Cu, Cr y Ni. Para ello se parte de aceros patinables con Ni en su composición aceros C4 (1%), C5 (2%) y C6 (3%), a los que se adiciona Cu hasta alcanzar el 0,5%, dando lugar a los aceros C8, C9 y C10 respectivamente, o bien se adicionan a estos Cr hasta alcanzar también el 0,5%, resultando los aceros C12, C13 y C14 respectivamente.

La incorporación de un segundo o tercer elemento aleante no siempre mejora la resistencia a la corrosión atmosférica del acero patinable. Del análisis de las Figuras 131 y 132 se desprende que:

- a) Aceros patinables con 1% Ni en su composición. La incorporación de un 0,5% de Cu supone una mejora ligera (reducción del 3-12%) de la resistencia a la corrosión en todas las atmósferas; la incorporación adicional de un 0,5% de Cr aumenta notablemente (reducción del 9-22%) la resistencia a la corrosión en las atmósferas marinas.
- b) Aceros patinables con 2% Ni en su composición. La incorporación de un 0,5 de Cu únicamente mejora la resistencia a la corrosión (reducción de 7-13%) en las atmósferas menos agresivas, en tanto que el efecto es despreciable en las restantes atmósferas. La incorporación adicional de un 0,5% Cr supone una mejora muy baja en todas las atmósferas (reducción del 3-6%).
- c) Aceros patinables con 3% Ni en su composición. La incorporación de Cu (0,5%) o bien Cu (0,5%)+ Cr (0,5%) no supone mejora alguna en la resistencia a la corrosión, todo lo contrario, se produce, por lo general, un aumento de la corrosión en todas las atmósferas.

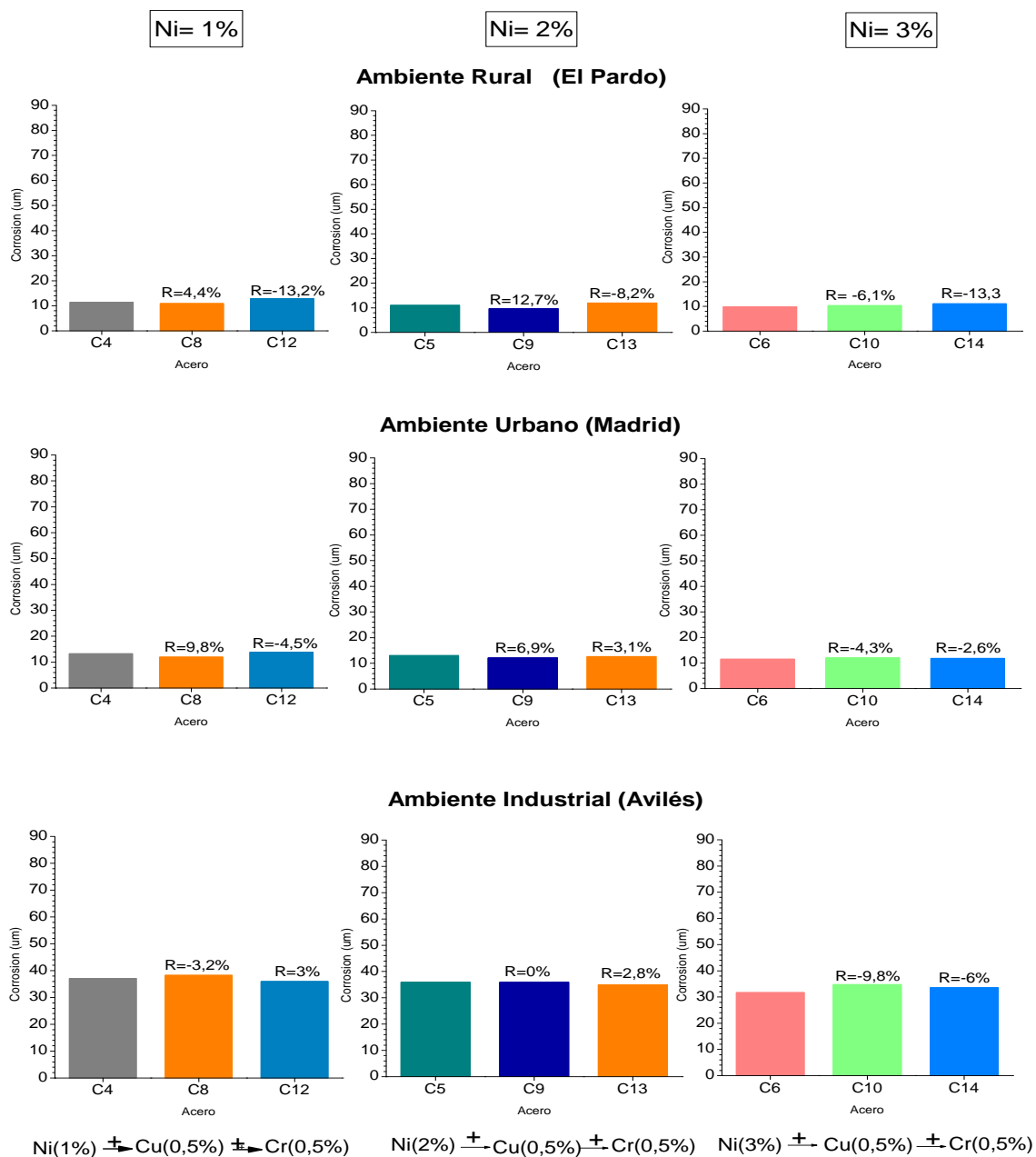


Figura 131. Efecto conjunto de los elementos aleantes Cu, Cr y Ni al cabo de 3 años de exposición de los aceros patinables en las atmósferas rural, urbana e industrial.

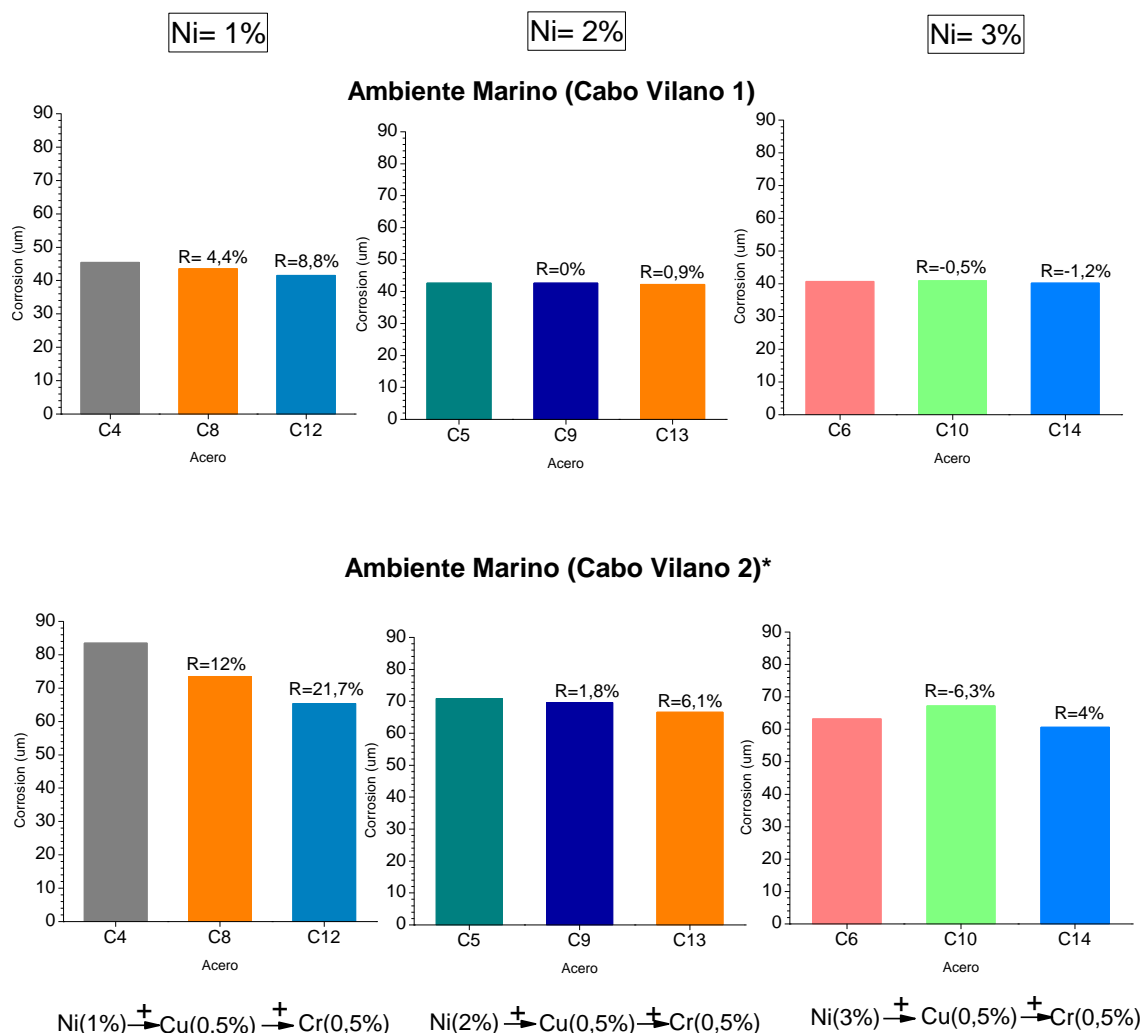


Figura 132. Efecto conjunto de los elementos aleantes Cu, Cr y Ni al cabo de 3 años de exposición de los aceros patinables en las atmósferas marinas.

*Los datos de esta estación corresponden a dos años de exposición.

5.1.4. Predicción del comportamiento a largo plazo

Al tratar de predecir la corrosión de los aceros patinables caben los siguientes enfoques:

- Recurrir directamente a datos experimentales de la bibliografía, acerca del comportamiento de estos aceros en atmósferas rurales, urbanas, industriales y marinas

después de distintos períodos de tiempo, tomando naturalmente de modelo los referentes a las atmósferas de mayor parecido con la del lugar de emplazamiento de la estructura proyectada.

b) Partir de estimaciones hechas para el acero dulce y adecuarlas al acero patinable aplicándole un coeficiente de reducción (R), lógicamente variable con el tiempo y condiciones de exposición.

c) Basarse en formulas empíricas, similares a las desarrolladas para el acero dulce.

Para la aproximación a) será útil disponer de recopilaciones lo más extensas posible de datos de corrosión de los aceros patinables frente a las circunstancias más diversas [96].

En cuanto a la aproximación b), en un exhaustivo trabajo estadístico realizado a partir de datos de corrosión del acero suave y acero patinable publicados en la literatura [96], no se observan grandes diferencias en la relación entre las corrosiones en estado estacionario del acero patinable y del acero suave en función de la corrosividad de la atmósfera, manteniéndose por lo general esta relación en el intervalo 0,3 – 0,5, lo que indica una reducción notable de la corrosión atmosférica al utilizar aceros patinables.

Por último, resta referirse a la posibilidad c), pero antes habrá que examinar qué leyes son capaces de interpretar el comportamiento de los aceros de tipo patinable.

Como se ha comentado anteriormente, las curvas de corrosión de los aceros de baja aleación recuerdan el trazado típico de las leyes parabólicas o funciones de potencia

$$C = At^n \quad (21)$$

Así, los datos de corrosión se ajustan bastante bien a un modelo de potencia o bien a la transformada logarítmica del tiempo de corrosión (t) y de la penetración de la corrosión (C)

$$\text{Log } C = \log A + n \log t \quad (22)$$

Esta función de potencia, también denominada ley bilogarítmica, se ha utilizado para predecir la corrosión atmosférica de materiales metálicos expuestos durante largos periodos de exposición. Su precisión y fiabilidad han sido demostradas por un gran número de investigadores.

Pourbaix [195] manifestó que la ley bilogarítmica era válida para los distintos tipos de atmósfera, numerosos materiales, y muy útil para extrapolar los resultados de corrosión hasta 20-30 años de exposición a partir de los resultados obtenidos en un tiempo de tan solo 4 años de duración.

Sobre este particular McCuen y col. han manifestado que para una estimación fiable de una vida de servicio de 50 -100 años se necesita disponer de datos de penetración para tiempos de exposición de al menos 10 años. Estos mismos investigadores han propuesto mejoras del modelo de potencia: el modelo potencial – lineal, modelo bilineal, etc., concluyendo que estos modelos se ajustan mejor a los datos experimentales, realizando predicciones más precisas de la corrosión atmosférica a largo plazo [196, 197].

A pesar de ello, la función de potencia, a causa de su sencillez, es la que más se sigue utilizando [198].

A partir de los datos de corrosión obtenidos en todas las atmósferas para los distintos aceros al cabo de 1, 2 y 3 años de exposición, aplicando la ecuación (9) se han calculado las pendientes (n) de las distintas rectas obtenidas en coordenadas log-log. En la Tabla 22 se presenta la información obtenida de (n) y sus correspondientes coeficientes de correlación (ρ), que nos indica la bondad de los ajustes lineales realizados.

Si bien habrá que esperar a tener información a mayores tiempos de exposición, los valores medios del exponente (n) que muestra la Tabla 22, 0,32-0,56, no están muy alejados de los valores medios obtenidos en una reciente revisión bibliográfica realizada por Morcillo y col. [96] que señalan para el acero patinable convencional valores medios de n de 0,33 y 0,48, el primero para las atmósferas no marinas (rurales, urbanas e industriales) y el segundo para las atmósferas marinas. Asimismo, los exponentes de n obtenidos para los distintos aceros patinables suponen una disminución notable con relación al acero suave (no patinable), cuyo exponente (n) (valor medio) es 0,49 (atmósferas no marinas) y 0,73 (atmósferas marinas)[199].

Tabla 22. Valores de exponente (n) y coeficientes de correlación (ρ) obtenidos a partir de las representaciones log corrosión – log tiempo de exposición de los distintos aceros expuestos en los diferentes ambientes.

Acero	Ambiente Rural (El Pardo)		Ambiente Urbano (Madrid)		Ambiente Industrial (Avilés)		Ambiente Industrial (Kopisty)	Ambiente Marino (Cabo Vilano 1)		Ambiente Marino (Cabo Vilano 2)
	n	ρ	n	ρ	n	ρ	n	n	ρ	n*
C1	0,32	0,98	0,20	0,94	0,46	0,95	0,55	0,38	1,00	0,66
C2	0,35	1,00	0,34	1,00	0,48	1,00	0,53	0,34	1,00	0,61
C3	0,33	0,98	0,30	1,00	0,46	0,98	-	0,34	0,99	0,66
C4	0,42	0,99	0,38	1,00	0,42	0,99	0,49	0,34	1,00	0,50
C5	0,44	0,99	0,39	0,98	0,48	0,97	0,45	0,37	0,98	0,61
C6	0,42	0,99	0,34	0,97	0,40	0,97	0,44	0,35	1,00	0,57
C7	0,30	0,97	0,28	0,98	0,39	0,97	0,59	0,34	0,97	0,56
C8	0,28	0,91	0,30	0,99	0,47	0,98	-	0,33	0,95	0,61
C9	0,22	1,00	0,33	0,86	0,48	0,99	-	0,30	0,96	0,54
C10	0,40	0,98	0,32	0,98	0,45	1,00	-	0,37	0,97	0,55
C11	0,27	0,97	0,34	1,00	0,45	0,96	-	0,28	1,00	0,53
C12	0,27	0,91	0,35	0,97	0,37	1,00	-	0,27	1,00	0,41
C13	0,29	0,94	0,29	0,92	0,42	1,00	-	0,40	1,00	0,56
C14	0,33	0,96	0,30	0,91	0,44	0,99	0,51	0,35	1,00	0,42
\bar{x}	0,33		0,32		0,44		0,51	0,34		0,56

(-) no disponible. (*) Valor de n obtenido para dos años de exposición.

Con los valores del exponente n que muestra la Tabla 22 se ha hecho una predicción (ver Tabla 23) de la corrosión al cabo de 20 años de exposición aplicando la ecuación (8). En esta misma tabla se señala también la velocidad de corrosión a ese tiempo de exposición (V_{20}), suficientemente largo para la estabilización de la capa de herrumbre y alcance del estado estacionario.

Las velocidades de corrosión (V_{20}) son muy bajas para las atmósferas rural y urbana (~ 1 - $1,5 \mu\text{m/año}$), intermedias para las atmósferas industriales y marina de Cabo Vilano 1 (~ 4 - $8 \mu\text{m/año}$) y altas o muy altas (~ 8 - $20 \mu\text{m/año}$) para la atmósfera marina de Cabo Vilano 2.

5.1.5. Aptitud para la exposición atmosférica del acero patinable en estado desnudo (sin recubrir)

El desarrollo de una capa estabilizada de herrumbre sobre los aceros patinables en su exposición atmosférica, es decir, la consecución de un estado estacionario en la velocidad de corrosión, lleva varios años, dependiendo de las condiciones ambientales de la atmósfera.

En un trabajo de revisión realizado por Morcillo y col. [96] de los numerosos datos de corrosión atmosférica existentes en la bibliografía, estos investigadores observaron que el tiempo de estabilización de la capa de herrumbre disminuía conforme aumentaba la categoría de corrosividad de la atmósfera donde se había expuesto el acero patinable, pasando de 6-8 años en atmósferas menos agresivas (rural, urbana, e industrial ligera) a 4-6 años en atmósferas más corrosivas (industriales y marinas).

El tiempo de estabilización de las capas de herrumbre depende, entre otros factores, del tiempo de exposición, de la existencia de ciclos de humectación y secado, de la corrosividad de la atmósfera, y en definitiva del volumen formado de productos de corrosión. Sin embargo, es importante puntualizar que un menor tiempo de estabilización no implica una mayor capacidad protectora de la herrumbre. Así, en las atmósferas marinas se alcanza relativamente pronto la estabilización de la capa de herrumbre, debido a la mayor corrosividad de la atmósfera, y sin embargo su valor protector es inferior al de las herrumbres formadas en atmósferas menos corrosivas, donde los tiempos de estabilización son más altos.

Tabla 23. Pérdidas de espesor, C_{20} (μm) y velocidades de corrosión correspondientes, V_{20} ($\mu\text{m}/\text{año}$), estimadas para $t=20$ años

Acero	Ambiente Rural (El Pardo)		Ambiente Urbano (Madrid)		Ambiente Industrial (Avilés)		Ambiente Industrial (Kopisty)		Ambiente Marino (Cabo Vilano 1)		Ambiente Marino (Cabo Vilano 2)	
	C_{20}	V_{20}	C_{20}	V_{20}	C_{20}	V_{20}	C_{20}	V_{20}	C_{20}	V_{20}	C_{20}	V_{20}
C1	24,9	1,2	20,5	1,0	109,8	5,5	135,0	6,8	110,2	5,5	392,1	19,6
C2	26,2	1,3	27,6	1,4	114,7	5,7	131,1	6,6	100,1	5,0	338,3	16,9
C3	23,4	1,2	25,0	1,3	110,3	5,5	113,1	5,7	96,6	4,8	393,8	19,7
C4	26,6	1,3	28,0	1,4	85,8	4,3	-	-	89,3	4,5	222,0	11,1
C5	25,5	1,3	27,7	1,4	95,3	4,8	93,0	4,6	89,2	4,5	287,9	14,4
C6	21,9	1,1	21,7	1,1	71,8	3,6	81,8	4,1	80,5	4,0	234,3	11,7
C7	22,4	1,1	24,3	1,2	84,6	4,2	158,1	7,9	90,7	4,5	282,6	14,1
C8	18,9	0,9	21,5	1,1	98,9	4,9	106,6	5,3	84,8	4,2	296,5	14,8
C9	14,8	0,7	22,2	1,1	93,2	4,7	-	-	74,2	3,7	240,2	12,0
C10	22,2	1,1	22,2	1,1	84,2	4,2	-	-	87,4	4,4	240,2	12,0
C11	23,2	1,2	30,6	1,5	101,4	5,1	-	-	79,5	4,0	256,4	12,8
C12	21,1	1,1	27,0	1,3	75,0	3,7	-	-	70,4	3,5	169,5	8,5
C13	20,2	1,0	21,7	1,1	78,9	3,9	106,6	5,3	92,6	4,6	241,4	12,1
C14	20,5	1,0	20,3	1,0	79,7	4,0	-	-	80,8	4,0	159,3	8,0

Una cuestión de la mayor trascendencia práctica es conocer cuándo se puede utilizar el acero patinable sin pintar, como en el caso de puentes y otros tipos de estructuras civiles, fachadas de edificios, torretas, etc. Es sabido que el costo del pintado de una estructura de acero al carbono representa aproximadamente el 12% del costo inicial de la construcción, debiéndose realizar adecuados repintados de mantenimiento cada 6-15 años, dependiendo de la agresividad atmosférica. Estudios realizados señalan que las estructuras de acero patinable, más caras inicialmente que las de acero al carbono no aleado, llegan a ser más económicas transcurridos 15 años de servicio en ambientes de moderada agresividad [97].

El problema reside en cómo definir las condiciones ambientales de una atmósfera de agresividad moderada, que son las que determinan en definitiva la aplicabilidad de un acero patinable desnudo (sin pintar). Desde un punto de vista práctico, el criterio seguido ha consistido en limitar la velocidad de corrosión del acero patinable en estado estacionario a un valor aceptable de seguridad del material, en que no se requieran operaciones de mantenimiento [100].

En 1960, a partir de los datos de corrosión atmosférica de numerosos aceros patinables que habían estado expuestos 15 años en diversos tipos de atmósfera, Larrabee y Coburn [67] sugerían $5 \mu\text{m/año}$ como un valor aceptable de velocidad de corrosión para la utilización del acero patinable sin pintar. Asimismo, es conocido que en Japón puede utilizarse acero patinable sin pintar en la construcción de puentes si la velocidad de corrosión al cabo de 50 años de exposición es $\leq 6 \mu\text{m/año}$ [102]. Por otro lado, en Estados Unidos, según Cook [103], el uso del acero patinable es aceptable en lugares donde la corrosión media durante los primeros 20 años de exposición sea $\leq 120 \mu\text{m}$, es decir una velocidad de corrosión $\leq 6 \mu\text{m/año}$. Así pues, podría ser un criterio bastante generalizado especificar un máximo de $6 \mu\text{m/año}$ de velocidad de corrosión en estado estacionario del acero patinable desnudo.

Atmósferas rural y urbana

Las Figuras 133 y 134 muestran la evolución con el tiempo de exposición de las velocidades de corrosión de los 14 aceros patinables expuestos en el ambiente rural y urbano respectivamente.

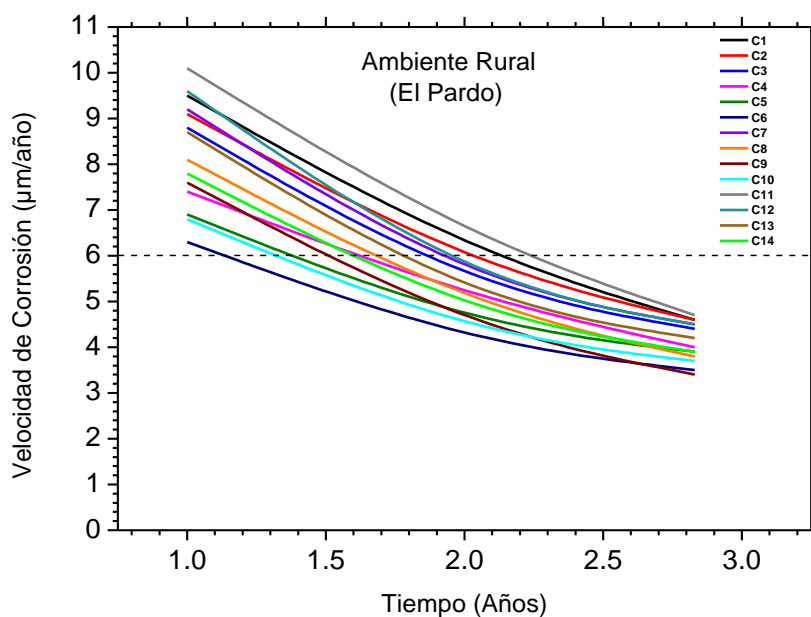


Figura 133. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de los 14 aceros patinables expuestos durante 3 años en el ambiente rural de El Pardo.

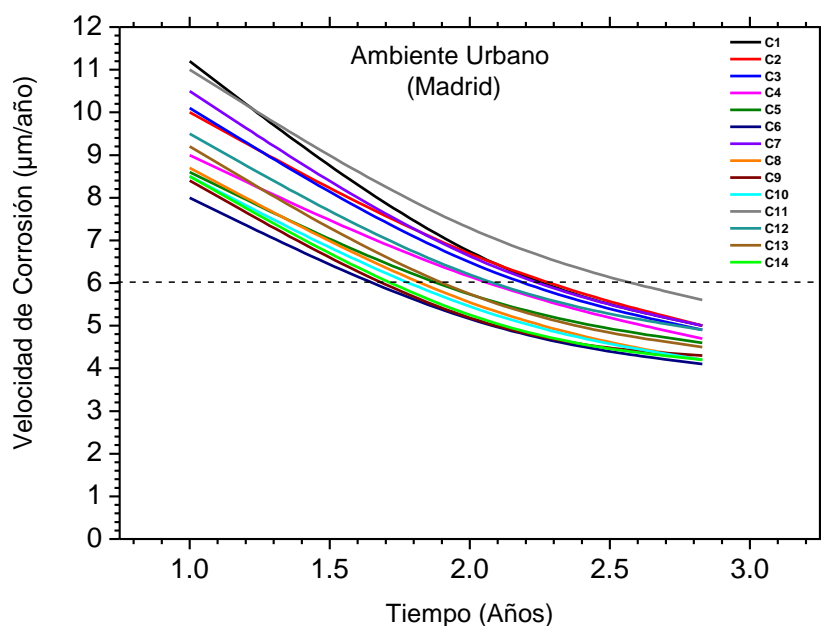


Figura 134. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de los 14 aceros patinables expuestos durante 3 años en el ambiente urbano de Madrid.

Se observan muy bajas velocidades de corrosión, incluso a un tiempo tan corto como 3 años, donde todavía no se ha alcanzado el estado estacionario. La velocidad de corrosión al cabo de tres años de exposición para todos los aceros se sitúa por debajo

del umbral de 6 $\mu\text{m}/\text{año}$, lo que nos indica que todos estos aceros patinables, desde el punto de vista de resistencia a la corrosión, serían aptos para su aplicación (sin pintar) en estas atmósferas.

Atmósferas industriales (contaminadas por SO_2)

Se debe prestar una atención especial al efecto del contaminante SO_2 en la corrosión atmosférica de los aceros patinables, ya que la información existente en la literatura es bastante confusa, desde aquellos que manifiestan que los aceros patinables al igual que los aceros suaves son sensibles al SO_2 de la atmósfera, acelerando la velocidad de corrosión, a aquellos otros que mencionan que una baja contaminación por SO_2 de la atmósfera ayuda a la formación de capas protectoras de herrumbre sobre los aceros patinables [61].

Estudios sistemáticos sobre el efecto del SO_2 en la corrosión atmosférica de los aceros patinables son bastantes escasos. Un primer estudio se debe a Satake y Moroishi [200] en Japón; estos investigadores encontraron en los primeros años una estrecha relación entre pérdidas por corrosión y contenidos de SO_2 en el aire, pero esta relación se desdibujaba en el quinto año.

A Knotkova y col. [201] se debe la realización sobre el particular de un minucioso estudio de campo en la antigua Checoslovaquia; Knotkova establece una relación continua de la corrosión del acero patinable con el nivel de SO_2 atmosférico, llegando a definir un contenido crítico de SO_2 ($\sim 90\text{mg}/\text{m}^2\text{día}$) por encima del cual no se deberían utilizar los aceros patinables sin proteger.

Ese valor crítico de SO_2 nos parece excesivo. Así, siguiendo el criterio ya referido de velocidad de corrosión en estado estacionario de $\leq 6 \mu\text{m}/\text{año}$ para la utilización del acero patinable sin pintar, a partir de los datos obtenidos al cabo de 8 años de exposición en el marco del programa Internacional Cooperativo UNECE [202], hemos elaborado la Figura 135, de la que se deduce que el criterio de velocidad de corrosión en estado estacionario $\leq 6 \mu\text{m}/\text{año}$ se tiene para contenidos de SO_2 de la atmósfera menores que $20\text{mg}/\text{m}^2\text{día}$. A partir de ese nivel de SO_2 la corrosión del acero patinable se acelera. Estos resultados parecen confirmar lo manifestado por Leygraff y Graedel que señalan que elevados contenidos en SO_2 de la atmósfera promueven una acidificación

de la capa acuosa, que puede formarse sobre la superficie metálica, acelerando la corrosión [61].

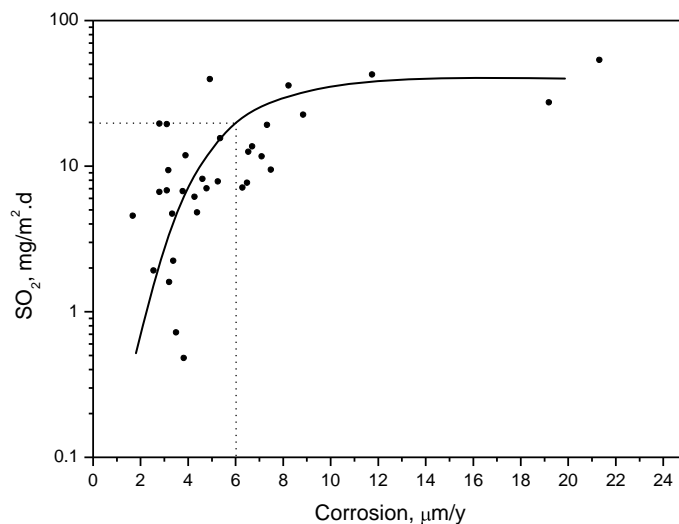


Figura 135. Variación de la velocidad de corrosión del acero patinable convencional con el contenido de SO_2 de la atmósfera, después de 8 años de exposición [203].

En las Figuras 136 y 137 se presenta la evolución de la velocidad de corrosión con el tiempo de exposición para los distintos aceros expuestos en los ambientes industriales de Avilés y Kopisty. Si bien ambas gráficas son muy parecidas, se aprecian velocidades de corrosión ligeramente superiores en Kopisty, por el mayor contenido en SO_2 de su atmósfera.

La forma de las gráficas nos indica que tres años de exposición en este tipo de atmósferas es un tiempo escaso para estabilizar la herrumbre y alcanzar un estado estacionario, aunque es previsible que en un corto plazo la velocidad de corrosión pueda descender por debajo del umbral de $6 \mu\text{m/año}$, límite para la aplicación del acero patinable sin recubrir.

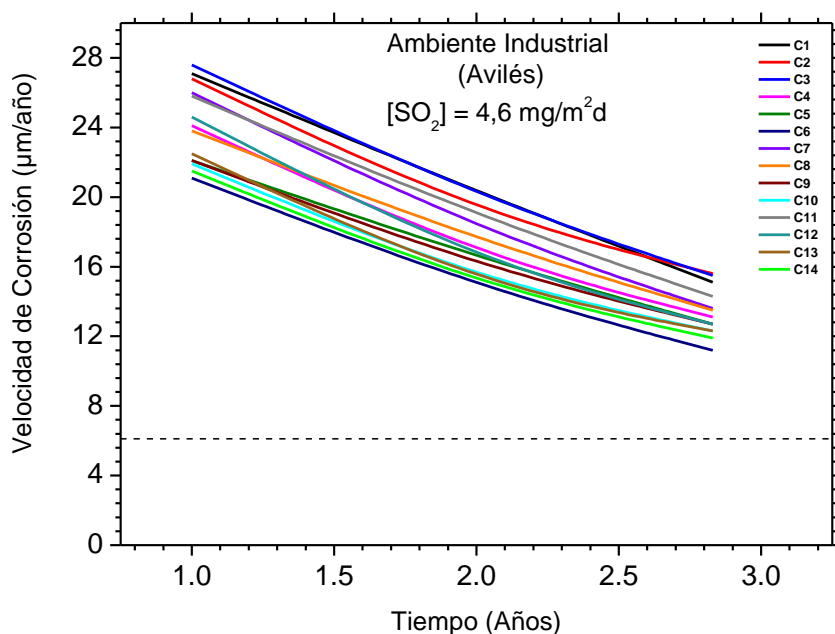


Figura 136. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de los 14 aceros patinables expuestos durante 3 años en el ambiente industrial de Avilés.

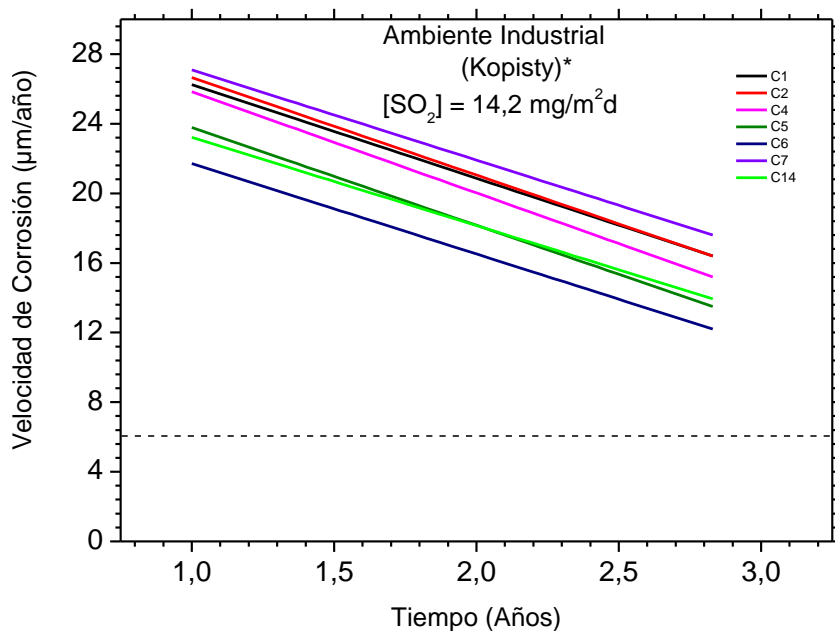


Figura 137. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de los 7 aceros patinables expuestos durante 3 años en el ambiente industrial de Kopisty.

* Únicamente se dispone de información a 1 y 3 años de exposición.

Atmósferas Marinas

Si la información bibliográfica existente sobre el efecto del SO_2 en la corrosión atmosférica del acero patinable es escaso, todavía lo es más en cuanto al efecto de la salinidad atmosférica presente en las atmósferas marinas.

El único estudio riguroso encontrado en la bibliografía es uno realizado en Japón en 41 puentes donde se llevaron a cabo ensayos de 9 años de exposición. La Figura 138 muestra la relación entre salinidad y velocidad de corrosión del acero patinable [101]. De ella se establece una concentración crítica de salinidad en torno a $3\text{mg Cl}^-/\text{m}^2\text{día}$ por debajo de la cual la velocidad de corrosión en estado estacionario del acero patinable es inferior a $6\text{ }\mu\text{m/año}$, criterio exigido para la utilización del acero patinable sin pintar. Estimamos que ese valor de salinidad crítica es quizás excesivamente bajo.

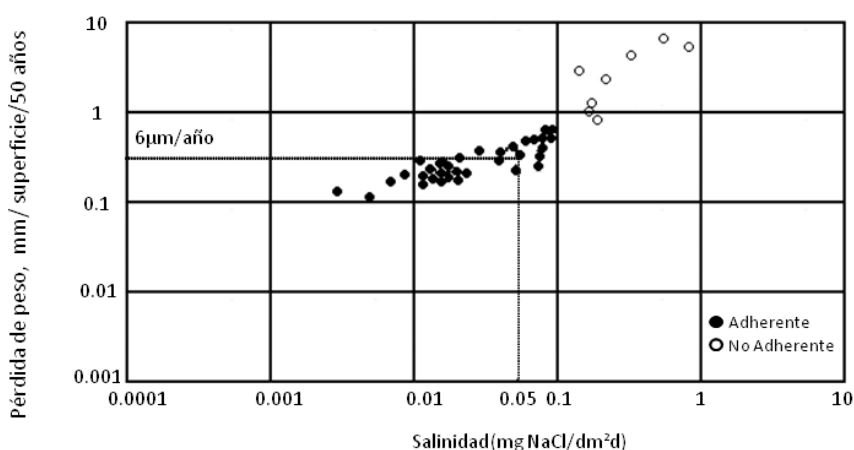


Figura 138. Relación entre la salinidad atmosférica y la corrosión de los aceros patinables [203].

En las Figuras 139 y 140 se presenta la evolución de la velocidad de corrosión con el tiempo de exposición para los distintos aceros expuestos en los ambientes marinos de Cabo Vilano 1, y Cabo Vilano 2. Se observa que las velocidades de corrosión son bastante superiores a las encontradas en las anteriores atmósferas.

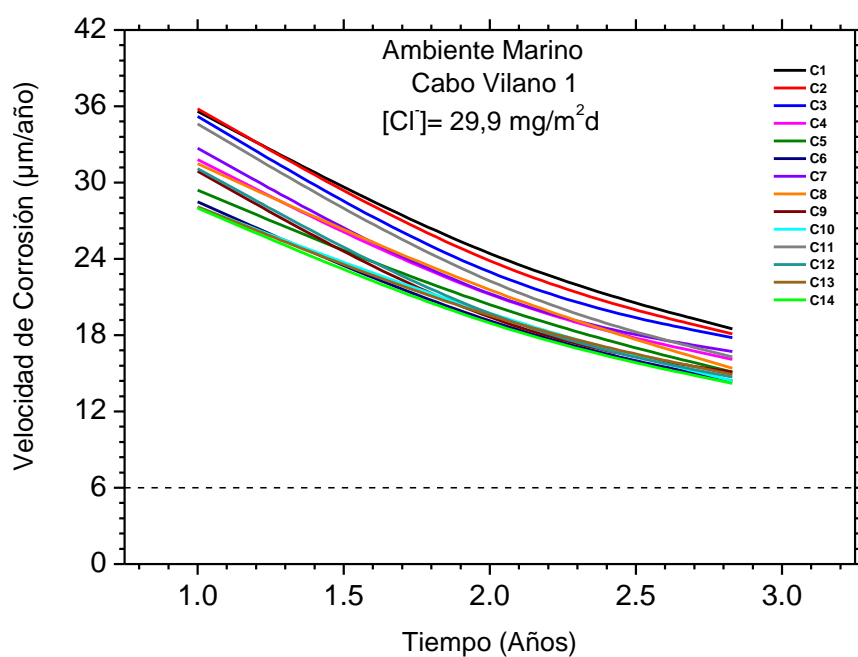


Figura 139. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de los 14 aceros patinables expuestos durante 3 años en el ambiente marino de Cabo Vilano 1.

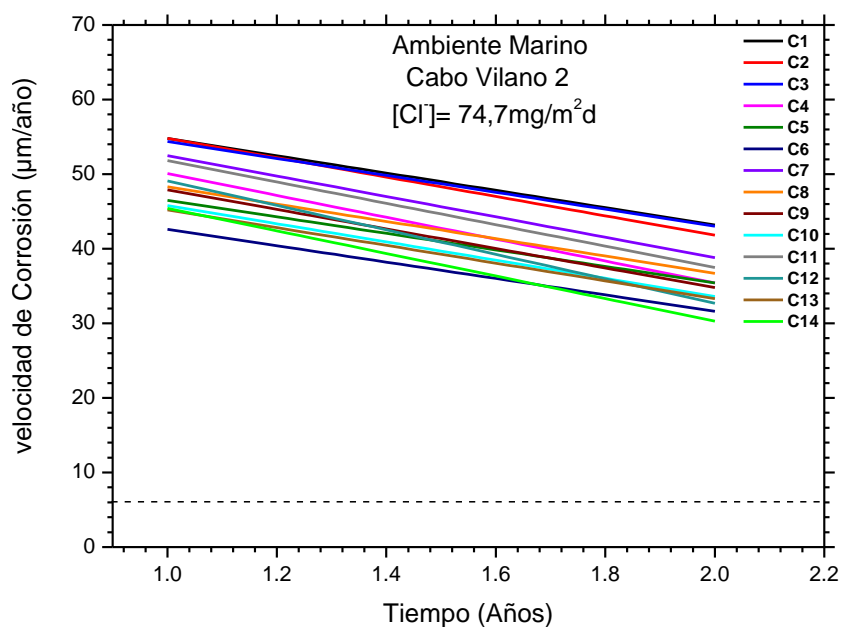


Figura 140. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de los 14 aceros patinables expuestos durante 2 años en el ambiente marino de Cabo Vilano 2.

De nuevo aquí tenemos que manifestar que tres años de exposición ha sido un tiempo escaso para estabilizar la herrumbre y alcanzar un estado estacionario. Por la forma de las gráficas es factible que la atmósfera de Cabo Vilano 1, de menor salinidad atmosférica (29,9 mg Cl⁻/m²día), se pueda alcanzar en un corto espacio de tiempo velocidades de corrosión próximas a 6 µm/año, límite para la aplicación del acero patinable sin recubrir. No así en el caso de Cabo Vilano 2, de mayor salinidad atmosférica (74,7 mg Cl⁻/m²día), donde no parece factible un estado estacionario por debajo de 6 µm/año. La calidad y textura de las herrumbres formadas en ambos ambientes (ver Figura 42) parecen confirmar esta suposición.

5.1.6. Naturaleza de los productos de corrosión

Como vimos en la Introducción, los productos de la corrosión atmosférica del hierro y sus aleaciones, referidos como herrumbre, comprenden varios tipos de óxidos, óxidos hidratados, oxihidróxidos, y otras sustancias cristalinas y amorfas, como resultado de la reacción del material con el ambiente al que ha estado expuesto. Diversas investigaciones han reportado que los productos de corrosión más comúnmente formados son la goetita, la lepidocrocita, la magnetita y/o maghemita y sustancias amorfas. La akaganeita a menudo también se encuentra en los productos de corrosión del hierro cuando los cloruros están presentes en el ambiente (atmósferas marinas) [23, 30, 39, 48, 51]

La magnetita (Fe₃O₄) y maghemita (γ-Fe₂O₃) son fases comunes en las herrumbres de todos los aceros y muestran difractogramas prácticamente idénticos (los máximos de difracción están muy próximos entre sí y tienen una estructura cúbica con parámetros de red muy similares), siendo muy complicada su identificación por DRX en análisis de volumen cuando están mezclados con elevados contenidos de lepidocrocita y goetita [204]. Algunos investigadores han concluido que en realidad no es magnetita ni maghemita, sino un óxido de hierro intermedio, magnetita no estequiométrica con fórmula química Fe_{3-x}O₄, donde x puede variar, en principio, entre cero (magnetita estequiométrica) y 1/3 (maghemita) [108, 175, 205].

Lepidocrocita, goetita, magnetita y/o maghemita

Mediante DRX hemos realizado la identificación de los diferentes productos de corrosión existentes en las herrumbres formadas en una selección de ambientes de exposición: rural (El Pardo), industrial (Kopisty) y marino (Cabo Vilano 1), y de aceros: C1, C2, C4, C5, C6, C7 y C14.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la herrumbre formada sobre los aceros patinables está constituida, en general, por las siguientes fases: lepidocrocita (más abundante), goetita y magnetita y/o maghemita (menos abundante). Se ha observado, que la proporción relativa de estos componentes dentro de la herrumbre está totalmente influenciada por el tipo de acero (composición), ambiente y tiempo de exposición.

La Figura 141 muestra la variación de los porcentajes de las fases encontradas en las herrumbres de los distintos aceros al cabo de tres años de exposición en los tres ambientes.

Del análisis de esta figura se desprenden los siguientes hechos:

- La proporción relativa de las tres fases es muy similar en las atmósferas rural y marina, no así en la atmósfera industrial de Kopisty donde hay un menor contenido de lepidocrocita a expensas de un mayor contenido de goetita. Los porcentajes de magnetita y/o maghemita son muy similares en los distintos aceros y ambientes, manteniendo porcentajes entre 3 y 5%, a excepción de su contenido muy elevado en el acero C14 expuesto en el ambiente rural, como más adelante comentaremos.
- No se observa efecto alguno de las proporciones relativas de lepidocrocita, goetita y magnetita/maghemita cuando se incrementa el contenido en cobre de 0,29% (C1) al 0,57% (C2) o en cromo del 0,08% (C1) al 0,50 (C7).
- Los aceros que poseen níquel en su composición (aceros C4, C5, C6 y C14) presentan en los tres ambientes disminuciones en los porcentajes de lepidocrocita y aumentos de goetita, en relación a aquellos aceros que no poseen este elemento (acero C1), aun cuando la fase lepidocrocita sigue siendo mayoritaria. A medida que se incrementa la concentración de níquel en el acero los porcentajes de lepidocrocita disminuyen gradualmente, del mismo modo que aumentan los de goetita, mostrando claramente la influencia del Ni.

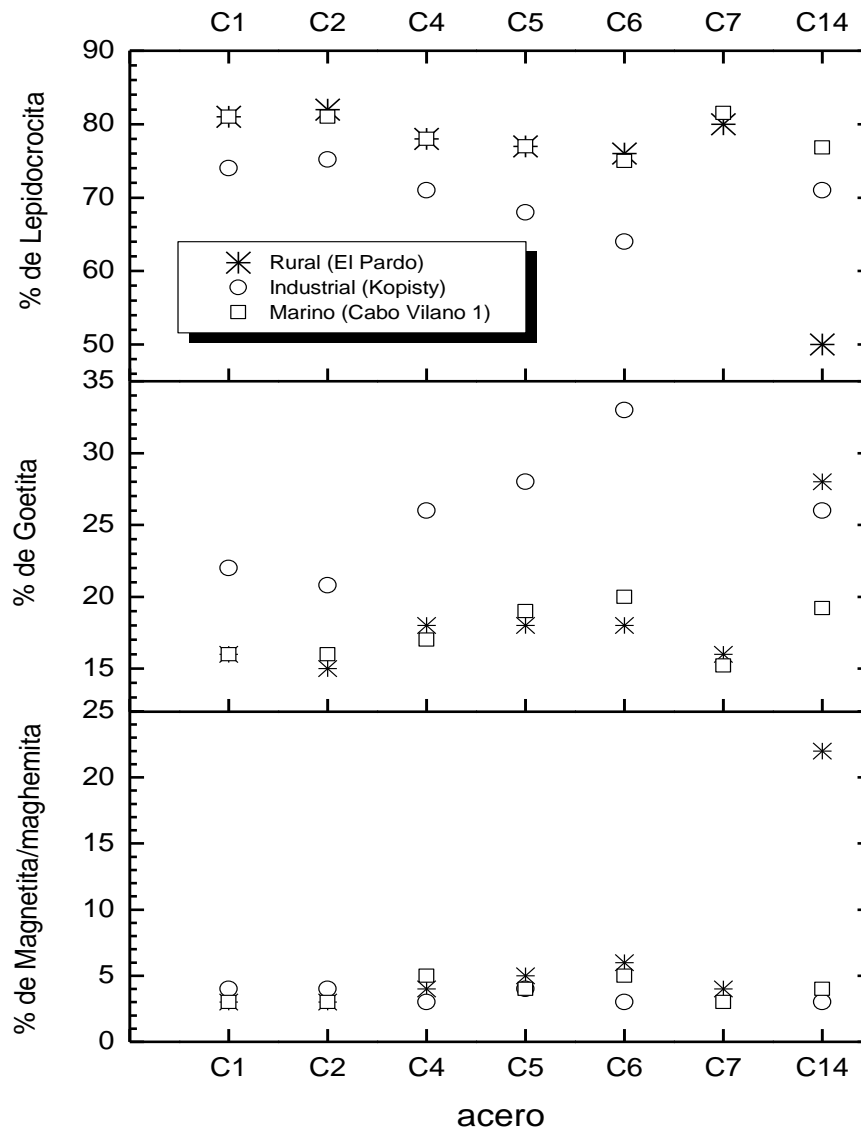
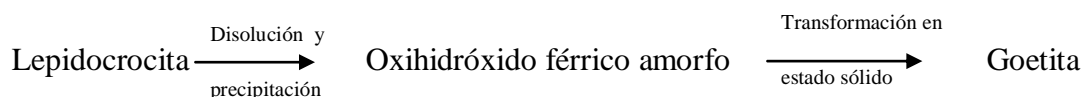


Figura 141. Variación de los porcentajes de lepidocrocita, goetita y magnetita/maghemita en la herrumbre formada en los aceros patinables expuestos durante tres años en los distintos ambientes.

El efecto del níquel en el incremento del porcentaje de goetita (y disminución de lepidocrocita) es mucho más marcado en la atmósfera industrial de Kopisty que en las otras dos atmósferas. Este hecho no es nuevo, siendo conocido que la presencia del SO_2 en la atmósfera promueve la formación de goetita [32, 206]. Según Misawa y col.[34, 39], el bajo pH que puede alcanzar la capa acuosa existente sobre la superficie del acero (lluvia, humedad condensada, etc.), por la existencia de SO_2 en la atmósfera, promueve la disolución de la lepidocrocita y

la precipitación de oxihidróxido férrico amorfo durante el secado. Posteriormente este oxihidróxido amorfo se transforma en goetita por desprotonación. Los ciclos de humectación / secado aceleran este proceso:



Castañó y col. [207], expusieron acero suave durante 14 meses en un ambiente industrial con $19,75 \text{ mg SO}_2/(\text{m}^2\text{d})$, muy semejante al de Kopisty, y observaron un crecimiento parabólico de los productos de corrosión, que eran más protectores conforme avanzaba el tiempo de exposición, confirmando por tanto, como se ha comentado anteriormente, que los ambientes industriales moderados favorecen la formación de herrumbres protectoras al acelerar la transformación de lepidocrocita en goetita.

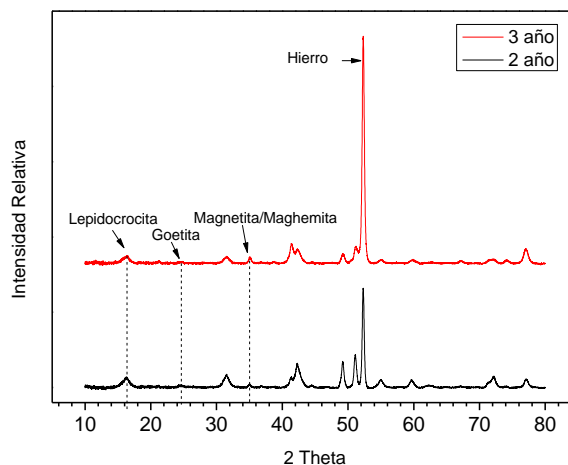
- Llama la atención los resultados obtenidos con el acero C14 en la atmósfera rural, el acero patinable con más alto contenido en aleantes Cu, Cr y Ni. Es muy acusada la disminución en lepidocrocita con relación a las otras dos atmósferas, así como el aumento en magnetita/maghemita. En cuanto al porcentaje en goetita el incremento con relación a las otras dos atmósferas es más moderado.

Este hecho empezó a manifestarse al cabo del primer año de exposición [108], si bien en menor intensidad. En la Figura 142 se expone para este acero la evolución de las distintas fases en esta atmósfera rural durante todo el tiempo de exposición. No se tiene todavía una explicación sobre este hecho singular, confirmado por sucesivas repeticiones de las determinaciones.

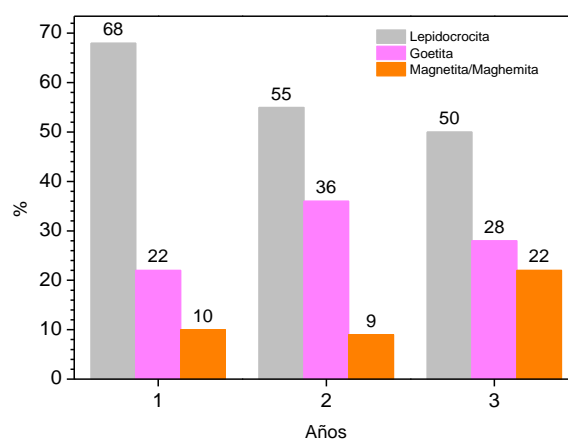
Ferrihidrita

Es sabido que la detección de fases mediante DRX es solamente posible si éstas son cristalinas y poseen además un tamaño de partícula superior a 15 nm. Sin embargo, fases cristalinas que en principio podrían quedar sin identificar debido a su bajo tamaño de partícula (llamadas habitualmente en corrosión atmosférica "fases amorfas a los rayos X"), presentan habitualmente una distribución en el tamaño de partícula, con lo

que siempre habrá una fracción con un tamaño superior a 15 nm que haría posible su identificación [108].



(a)



(b)

Figura 142. Evolución con el tiempo de las distintas fases, encontradas en la herrumbre formada sobre el acero C14 expuesto en el ambiente rural de El Pardo. a) Difractogramas de rayos X, b) Análisis semicuantitativo realizado mediante DRX (método RIR).

El problema surge entonces en la identificación y cuantificación mediante DRX de fases con poco orden estructural, como feroxihiita y ferrihidrita, que han sido referenciadas en la literatura como productos de corrosión atmosférica [30, 205, 208] y que en nuestro caso no han sido identificadas por DRX, pero si por microRaman, en los productos de corrosión formados sobre los aceros expuestos durante dos años a la acción atmosférica.

Leidheiser y col. [209] comentan en su artículo que la presencia de la ferrihidrita no se pudo determinar a partir de los datos de DRX debido a que las líneas se superponen a las de goetita, sin embargo estos investigadores a partir del radio de intensidad de las líneas de difracción sugerían que había una alta probabilidad de la presencia de la ferrihidrita. Dillmann en hierros antiguos que habían estado expuestos durante largo tiempo (cientos de años) a atmósferas de baja agresividad, detectó por espectroscopía micro-Raman la presencia de la fase ferrihidrita, escasamente cristalina [54] , posteriormente confirmada por absorción de rayos X bajo radiación sincrotrón [175].

La ferrihidrita es una fase poco cristalina y compuesta de diferentes tipos de nanocristales y materiales desordenados [210]. Visualmente se identifica como zonas blancas en algunos de nuestros aceros, y se encuentra en mayor abundancia en la zona interna de los productos de corrosión formados. Por el contrario, otros investigadores establecen que la goetita es el mayor constituyente de la capa interna [23, 54, 211]

Nuestros resultados, correspondientes a dos años de exposición (ver Figura 66), concuerdan con los obtenidos por Marco y col. [212] que encuentran la presencia de grandes cantidades de ferrihidrita y una menor proporción de goetita y maghemita después de un año de exposición atmosférica. Estos investigadores establecen que las etapas iniciales del proceso de corrosión atmosférica, cuando el acero esta húmedo, se produce ferrihidrita y pequeñas cantidades de lepidocrocita por la hidrólisis y posterior precipitación del Fe^{3+} como $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{2+}$.

Leidheiser y col. [209] también reportaron que el primer componente sólido de óxido que se formaba en sus aceros contenía cantidades significativas de lepidocrocita y ferrihidrita. La ferrihidrita con el tiempo se transformaba en otros productos como lepidocrocita, goetita y maghemita.

Según Antony y col. [213] la naturaleza cuasi amorfa de la ferrihidrita está asociada a una alta reactividad, debido a su mayor superficie específica. Además se ha demostrado que esta fase menos cristalina es electroquímicamente activa en las condiciones de corrosión atmosférica. Monnier y col. [211] también han manifestado que la ferrihidrita es altamente susceptible de jugar un papel activo en el proceso de corrosión atmosférica.

Los mapas Raman de la Figura 66 muestran que la lepidocrocita se localiza en la parte más externa de la herrumbre, así como en las grietas existentes en el seno de la capa de

herrumbre. Por lo tanto, la lepidocrocita está asociada a condiciones locales más aireadas [34, 211]. En cambio, la ferrihidrita se localiza por lo general en la zona más interna de los productos de corrosión, para posteriormente transformarse en la fase más estable e inactiva de goetita.

Burger y col. [214] establecen que un posible decrecimiento en la reactividad de la capa de herrumbre a lo largo del tiempo está asociado a un proceso a dos etapas en el mecanismo de corrosión atmosférica: la formación preliminar de ferrihidrita (un óxido de hierro hidratado altamente reactivo) cerca de la interfase metal/capa de herrumbre, seguido de una transformación progresiva de ferrihidrita a goetita, un oxihidróxido más estable. Esta transformación progresiva puede ser consecuencia de un incremento de las reacciones cíclicas de reducción y re-oxidación, que no son totalmente reversibles.

La tendencia general encontrada en los aceros estudiados por microRaman es una subcapa interna de la herrumbre, rica en ferrihidrita y goetita, y una subcapa externa rica en lepidocrocita. La naturaleza de los productos de corrosión y su distribución en cada una de las subcapas, interna y externa, no depende del contenido aleante ni tan siquiera del ambiente de exposición.

Akaganeita

Es frecuente encontrar en la literatura científica trabajos donde se ha identificado akaganeita (β -FeOOH) en los productos de corrosión del acero expuesto en atmósferas marinas. En efecto, la formación de akaganeita se produce en la interface acero/herrumbre durante las etapas iniciales de la corrosión atmosférica en atmósferas marinas, debido al depósito de iones cloruro sobre la superficie de acero. Esta fase es electroquímicamente muy activa y tiene una gran influencia en el proceso de corrosión atmosférica. No obstante, no se conoce exactamente el mecanismo de formación de la akaganeita, lo que resulta básico para entender mejor el mecanismo de corrosión del hierro en estas atmósferas [215], así como el efecto de la concentración de Cl^- de la atmósfera (salinidad) en la formación de akaganeita [216].

La akaganeita tiene una estructura de tipo holandita y para su formación necesita halogenuros, como el Cl^- , para estabilizar su estructura en forma de túnel [30, 48, 52,

61, 215, 217, 218]. La formación de akaganeita requiere un tiempo determinado para que se establezca la concentración de cloruros necesaria, alrededor de un 6 %, en la interfase acero/herrumbre [29]. Este tiempo dependerá de las condiciones medioambientales, especialmente de la velocidad de depósito de iones cloruro; cuanto mayor sea ésta antes se producirá la formación de akaganeita. A medida que la capa de herrumbre crece en espesor, el suministro de nuevos iones cloruro desde la atmósfera a la interfase disminuye gradualmente por apantallamiento [219].

Nishimura y col. [218] en un estudio de laboratorio observaron que la concentración de la akaganeita aumentaba con el contenido en Cl^- de la solución y afectaba en mayor grado el proceso de corrosión atmosférica que el contenido de lepidocrocita; la resistencia de transferencia de carga disminuía conforme se formaba la herrumbre y dependía principalmente de la reducción de la akaganeita en la etapa de humectación. La disolución del acero se aceleraba por la alta concentración de iones Cl^- y por los bajos valores de pH debido a la hidrólisis de los iones ferrosos.



En nuestro estudio no hemos podido identificar por DRX la presencia de akaganeita en ninguna de las estaciones marinas al cabo de 3 años de exposición (Cabo Vilano 1; 30 mg $\text{Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$) o dos años de exposición (Cabo Vilano 2; 75 mg $\text{Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$). Sin embargo, la presencia de akaganeita entre los productos de corrosión sí ha sido detectada por microRaman en ambas estaciones al cabo de dos años de exposición, como puede observarse en la Figura 66. La akaganeita se localiza tanto en la parte interna (asociado por lo general a la existencia de grietas), como en la parte externa de la capa de herrumbre (Figuras 74 y 75). Los porcentajes de Cl^- obtenidos en las diferentes zonas son del 1-2% en peso.

Goetita nanofásica

Se realizó también una caracterización más fina de la herrumbre mediante espectroscopía Mössbauer. Debido al coste elevado que suponen los análisis por esta técnica, únicamente se caracterizaron las herrumbres formadas sobre los aceros C2 (acero alto en cobre), C6 (alto en níquel), C11 (alto en cobre y cromo) y C14 (alto en

cobre, cromo y níquel), después de 2 años de exposición atmosférica en la estación de Cabo Vilano 2, de mayor salinidad. Como ya fue referido en la Introducción de esta Memoria, la técnica Mössbauer es capaz de identificar óxidos y oxihidróxidos de hierro nanofásicos, con tamaño de partícula inferior a 15 nm.

Los productos de corrosión identificados son goetita (>15nm), goetita nanofásica (<15nm) y una mezcla lepidocrocita/ferrihidrita. En la Tabla 24 se exponen los resultados obtenidos al cabo de dos años de exposición atmosférica, comparándolos con los resultados obtenidos después de un año de exposición reportado por Díaz [108].

Tabla 24. Cuantificación (fracción en masa (%)) mediante espectroscopía Mössbauer de los diferentes aceros expuestos durante 1 y 2 años en la atmósfera de Cabo Vilano 2.

Acero				Lepidocrocita + Ferrihidrita		Goetita (>15nm)		Goetita nanofásica (<15nm)		Goetita total	
	%Cu	%Cr	%Ni	1 año	2 años	1 año	2 años	1 año	2 años	1 año	2 años
C2	0,57	0,09	0,11	81	72	13	15	6	13	19	28
C11	0,54	0,54	0,11	78*	68	22*	13	0*	19	22*	32
C14	0,50	0,46	2,38	69	64	16*	11	15*	25	31*	36
C6	0,28	0,08	2,83	66*	65	13*	12	21*	23	34*	35

* Datos correspondientes a I. Díaz [108]

De la observación de esta tabla se infiere:

- Conforme aumenta el tiempo de exposición hay una disminución del contenido relativo en lepidocrocita y ferrihidrita, a la vez que aumenta el contenido en goetita. Este hecho ya fue puesto de manifiesto por DRX.
- La incorporación de los elementos aleantes Cr (0,5%) y Ni (2-3%) al acero al cobre (C2), especialmente el níquel, promueve un incremento en el contenido en goetita, especialmente en goetita nanofásica (superparamagnetica). Para el cromo este hecho confirma resultados obtenidos anteriormente por muchos investigadores (ver introducción de la memoria). Sin embargo para el níquel supone una novedad en la literatura científica publicada hasta ahora [220].
- La formación de goetita nanofásica por la incorporación de níquel se observa desde el primer año de exposición atmosférica. En el caso del cromo su

formación está algo retrasada en el tiempo, no observándose claramente durante el primer año de exposición.

- d) Al cabo de dos años de exposición hay un aumento importante en el contenido en goetita superparamagnética por la adición de un 0,5% de cromo y/o níquel, 2-3%, mayor en este último.

La Figura 143 muestra la comparación de los resultados obtenidos para 1 y 2 años de exposición. Se observa en la figura que la fracción de goetita superparamagnética ha aumentado con respecto al tiempo en todos los aceros. Como ya se ha comentado anteriormente, conforme mayor sea la fracción de goetita superparamagnética (< 15 nm) presente en la herrumbre mayor será su compacidad, ejerciendo así un efecto barrera más efectivo al paso del electrolito a través de sus poros, es decir se forma una herrumbre más protectora. Ello explica las bajas tasas de corrosión experimentadas por los aceros C6 y C14, con elevado contenido en Ni, respecto a los demás aceros estudiados.

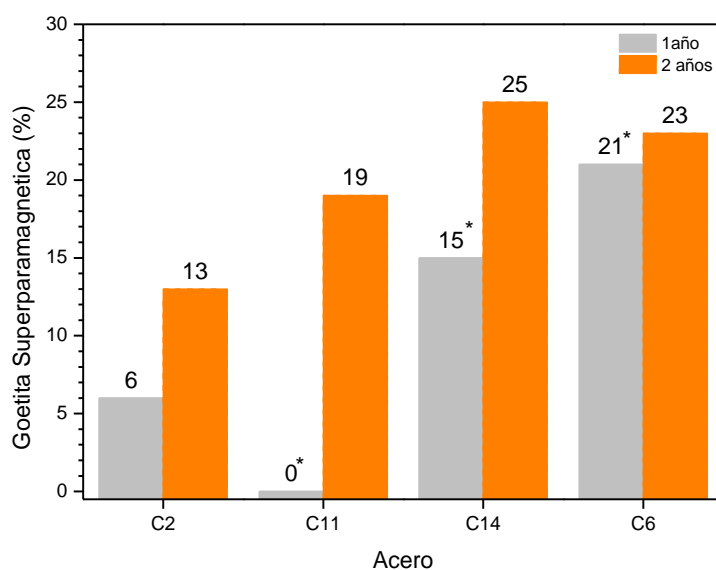


Figura 143. Cuantificación en porcentajes relativos en masa de la goetita superparamagnética presente en las herrumbres formadas sobre los diferentes aceros expuestos en la atmósfera de CV2 durante 1 y 2 años.

* Datos obtenidos por I. Díaz [108]

5.1.7. Estructura de las capas de herrumbre

El estudio de la estructura de las herrumbres formadas sobre los aceros patinables ha sido objeto de numerosas investigaciones desde hace muchos años. La estratificación en dos capas de los productos de corrosión ha sido observada entre otros por Horton [11], Okada y col.[51], Yamashita y col. [53], Díaz y col.[220], etc. Bien sea en aceros al carbono convencionales o en aceros patinables, la morfología de la capa de corrosión formada es la misma, estando constituida por dos subcapas, una externa y una interna, siendo esta última la responsable de las propiedades protectoras en el caso de los aceros patinables.

Hoy día está unánimemente aceptado que la capa de herrumbre protectora formada sobre los aceros patinables está constituida por lo general por dos subcapas, una interna de color gris (con diferentes tonalidades), compacta, densa e isótropa (no activa frente a la luz polarizada, y por tanto, no coloreada), y otra externa, porosa, anisótropa (activa frente a la luz polarizada), y por tanto, coloreada.

Similares resultados se han observado en nuestra investigación para los aceros expuestos durante 2 y 3 años en todas las atmósferas, existiendo siempre esta estructura dual, como se observa en las imágenes microscópicas con luz polarizada presentadas en el apartado de resultados (ver Figuras 58-61). Ahora bien, la estratificación es más evidente conforme avanza el tiempo de exposición.

El tiempo de consolidación de la estratificación depende, entre otros, del tiempo de exposición, de la existencia de ciclos de humectación/secado y de la corrosividad de la atmósfera. De algún modo depende del volumen existente de productos de corrosión formados.

Como menciona Díaz en su tesis doctoral [108], la estructura dual estratificada de las capas de herrumbre no es patrimonio exclusivo de los aceros patinables, sino que perfectamente puede establecerse también en los aceros de menor resistencia a la corrosión atmosférica, como pueden ser los aceros al cobre o los aceros al carbono no aleados. Por tanto, en los aceros patinables la estratificación de la herrumbre es condición necesaria pero no suficiente para justificar su mayor capacidad protectora con relación a los aceros al carbono convencionales, a diferencia de lo que manifestaban Okada y col.[51].

Como muestran los resultados de microRaman para los distintos aceros al cabo de dos años de exposición, la capa de óxido anisótropa está formada por lepidocrocita, mientras que la capa de óxido isótropa está formada por ferrihidrita y goetita y en menor proporción magnetita. Los resultados de DRX para 3 años de exposición indicaron la presencia de lepidocrocita y goetita junto con magnetita no estequiométrica.

La lepidocrocita se forma en las primeras etapas del proceso de corrosión atmosférica y con el tiempo de exposición se transforma en goetita [221].

Por lo general se encuentran variaciones de composición según la zona de medida en la sección transversal practicada a la capa de herrumbre. No obstante, podemos hacer las siguientes generalizaciones (Figura 144):

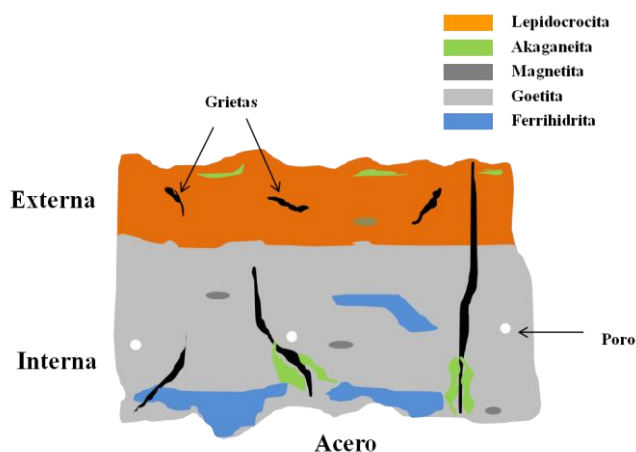


Figura 144. Modelo esquemático de la composición de la capa de herrumbre formada en los aceros patinables.

- El óxido ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) se localiza por lo general en las zonas más internas de la capa de herrumbre.
- El oxihidróxido goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) se localiza en estratos internos de la capa de herrumbre.
- El oxihidróxido lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) suele localizarse en la parte más externa de la capa de herrumbre y rellenando grietas.
- El oxihidróxido akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) se suele localizar en ambos extremos de la capa de herrumbre. O bien en la zona más externa donde queda atrapado el aerosol marino por la rugosidad propia de la superficie de la capa de herrumbre

(lepidocrocita), o en la zona más interna cercana a fisuraciones o huecos de la capa de herrumbre.

- e) El óxido magnetita (Fe_3O_4) se detecta en zonas intermedias de la capa de herrumbre.

La capa de herrumbre generalmente presenta considerable porosidad, grietas, etc., como se observa en la microfotografía de la Figura 145. La presencia de grietas facilita el acceso de especies corrosivas (O_2 , H_2O , Cl^- , etc.) al sustrato metálico. Una indicación de la mayor o menor compacidad de las herrumbres nos la ofrecen los resultados obtenidos por análisis de imagen realizados en el microscopio electrónico de barrido (ver Figura 62). El estudio realizado indica la formación al cabo de tres años de exposición atmosférica de herrumbres más protectoras en la atmósfera industrial de Kopisty (mayor formación de goetita), que en la atmósfera marina de Cabo Vilano 1. Los mayores porcentajes de grietas se observan en la atmósfera rural de El Pardo, donde debido a su menor corrosividad las capas de herrumbre formadas son más delgadas y no están todavía consolidadas.

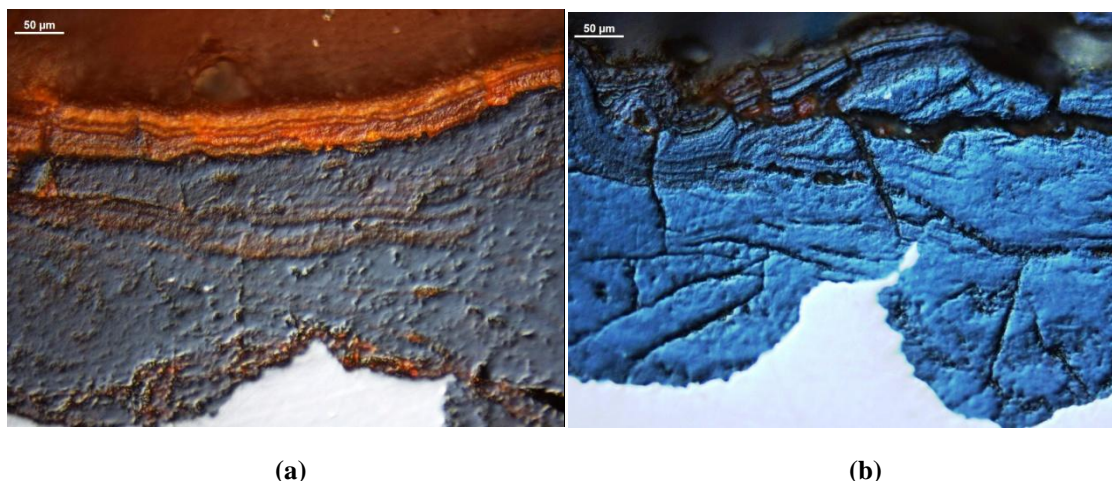


Figura 145. Microfotografías de los aceros expuestos en el ambiente marino de Cabo Vilano 2. (a) Acero C1 y (b) Acero C14.

La presencia de estructuras abiertas (menos protectoras), como la lepidocrocita, (Figura 146) favorece la captación de especies agresivas que quedan atrapadas en las

irregularidades de la superficie promoviendo procesos de corrosión. Por el contrario, una capa de herrumbre formada por óxidos compactos favorece la protección del sustrato metálico [23]. Obsérvese en la Figura 147 la formación de goetita, en forma de bolas de algodón (estructura más cerrada), dando una apariencia más compacta en contraste a la mostrada anteriormente.

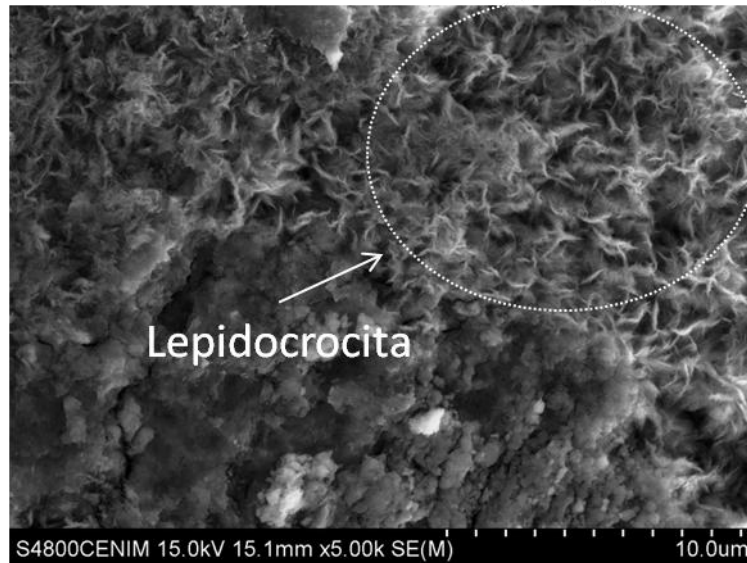


Figura 146. Microfotografía de la superficie del acero patinable C1 expuesto durante dos años en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2.



Figura 147. Microfotografía de la superficie del acero patinable C14 expuesto en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2, durante dos años.

También se observan diferencias en cuanto al grado de compactación y/o porosidad de la herrumbre entre un acero y otro, debido al papel que juegan los elementos aleantes. Hemos visto que en cuanto a la distribución de los elementos aleantes Cu, Cr y Ni en la capa de herrumbre, tanto el Cu como el Ni tienden a distribuirse en toda la capa de herrumbre, en tanto que el Cr tiende a concentrarse desde la región intermedia de la capa de herrumbre hasta la zona más interna en contacto con el metal base, como ya observaron Yamashita y col. [53]. De acuerdo con estos investigadores la formación de goetita ultrafina substituida por cromo da lugar a capas más compactas de herrumbre.

Otro indicador del mayor o menor carácter protector de la herrumbre lo constituye el índice de capacidad protectora (ICP), obtenido a partir de la cuantificación de las fases cristalinas α , γ , y magnetita/ maghemita mediante DRX. Este índice viene definido por

$$\text{ICP} = (\alpha\text{-FeOOH}) / [\gamma\text{-FeOOH} + (\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ y/o } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)] \quad (24)$$

De acuerdo con Yamashita y col. [222], Asami y Kikuchi [48] y Dillmann y col. [54] conforme el índice de capacidad protectora ICP de la herrumbre es mayor, mejor es el comportamiento del acero y más compacta es la capa de herrumbre formada. Según Kamimura, para $\text{ICP} > 1$ la herrumbre tiene un comportamiento protector sobre el acero patinable [215, 223, 224].

La Figura 148 muestra los valores del ICP obtenidos para cada uno de los aceros expuestos en las estaciones atmosféricas de El Pardo, Cabo Vilano 1 y Kopisty.

Observamos que los índices de capacidad protectora son menores que uno tras tres años de exposición en las distintas atmósferas, por lo que las herrumbres formadas no son aún lo suficientemente protectoras. No debe sorprendernos este resultado ya que Yamashita estableció este criterio protector del índice de capacidad protectora tras un período de formación de herrumbre de 5-10 años de exposición, cuando el índice creciente con el tiempo de exposición, tendía a estabilizarse.

Aun así, de los resultados obtenidos se deducen aspectos interesantes. Por ejemplo, observamos ciertas tendencias de estos índices según la composición del acero y el ambiente en que han estado expuestos. Ambientes con presencia de SO_2 (atmósfera industrial de Kopisty) presentan mayor índice de capacidad protectora para todos los aceros en comparación a los obtenidos en los ambientes rural y marino, muy similares

entre sí. Se justifica la mayor capacidad protectora de las pátinas formadas en el ambiente industrial debido al papel que juega el SO_2 al promover la formación de mayores fracciones de goetita, un producto de corrosión más estable como fue referido anteriormente.

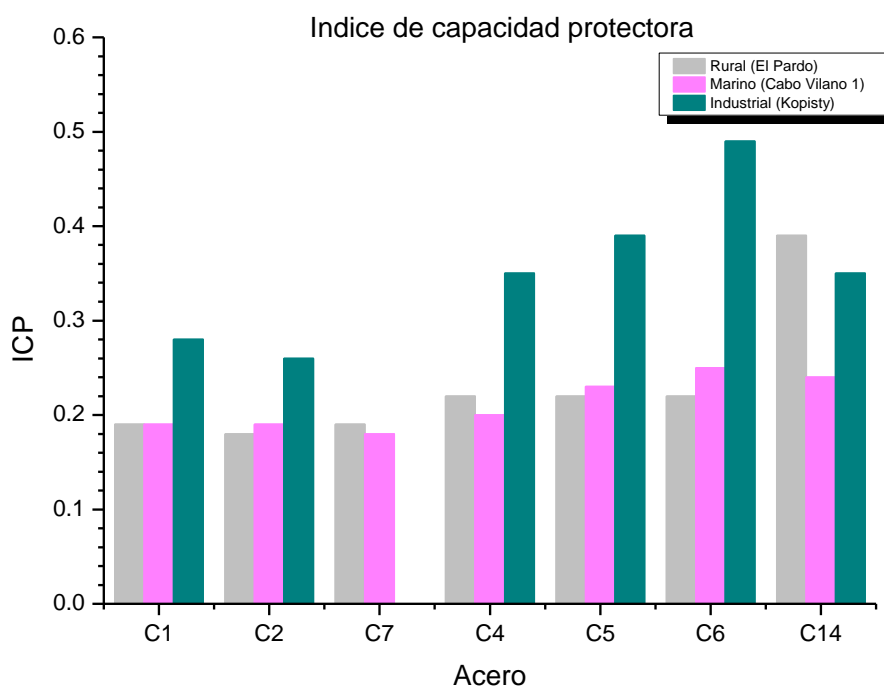


Figura 148. Índice de capacidad protectora (ICP) obtenido para cada una de los aceros tras 3 años de exposición en los ambientes rural, marino e industrial.

La adición de más cobre al acero base (C2) o bien la adición de cromo (acero C7) no incrementa al cabo de 3 años de exposición el ICP. No así la adición de níquel (aceros C4, C6 y C14) que sí aumenta ligeramente el índice en las atmósferas rural y marina y muy notablemente en la atmósferas industrial de Kopisty, mayor conforme mayor es el contenido en níquel.

Yamashita y col. [53] formularon un modelo de crecimiento de una capa estable y protectora de corrosión en los aceros patinables expuestos en un ambiente industrial, en el que los productos de corrosión cambian a oxihidróxidos férricos amorfos mediante la disolución de la lepidocrocita, acelerada por la lluvia ácida, así como por la influencia de los elementos aleantes Cr, Cu o P. Al cabo de un largo periodo de exposición, la capa

interna amorfa se transforma en un denso y agregado paquete de nanopartículas de goetita electroquímica y termodinámicamente estable.

La Tabla 25 muestra una comparación de los valores del ICP clasificados por ambientes de exposición y promediados para todas las composiciones de acero expuestas, al cabo de 1 y 3 años de exposición.

Se observa que solamente en el ambiente industrial el ICP incrementa con el tiempo, confirmándose así que el SO₂ del ambiente industrial de Kopisty favorece la formación de goetita, y por ende, aumenta el carácter protector de la herrumbre, en comparación a los datos obtenidos para el ambiente rural y marino, donde los valores de ICP permanecen prácticamente iguales conforme avanza el tiempo de exposición.

Tabla 25. Comparación de los valores medios de los índices de capacidad protectora (ICP) obtenidos para los distintos aceros en cada una de las atmósferas a diferentes tiempos de exposición.

	Rural (El Pardo)	Industrial (Kopisty)	Marino (Cabo vilano 1)
1 año [108]	0,23	0,29	0,22
3 años	0,23	0,35	0,21

5.2. EVALUACIÓN ANTICIPADA EN LABORATORIO MEDIANTE EL ENSAYO “Cebelcor” DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE LOS ACEROS PATINABLES

5.2.1. Velocidad de Corrosión

La simulación en el laboratorio de las diferentes atmósferas mediante el ensayo Cebelcor, permite evaluar en un menor tiempo de ensayo (30 días) el comportamiento frente a la corrosión atmosférica de los aceros patinables, controlando las condiciones de trabajo: tiempos de humectación y secado, concentración de contaminantes, etc.

Las Figuras 149-153 muestran la evolución de la velocidad de corrosión con el tiempo de ensayo de los 14 aceros patinables en cada uno de los ambientes simulados.

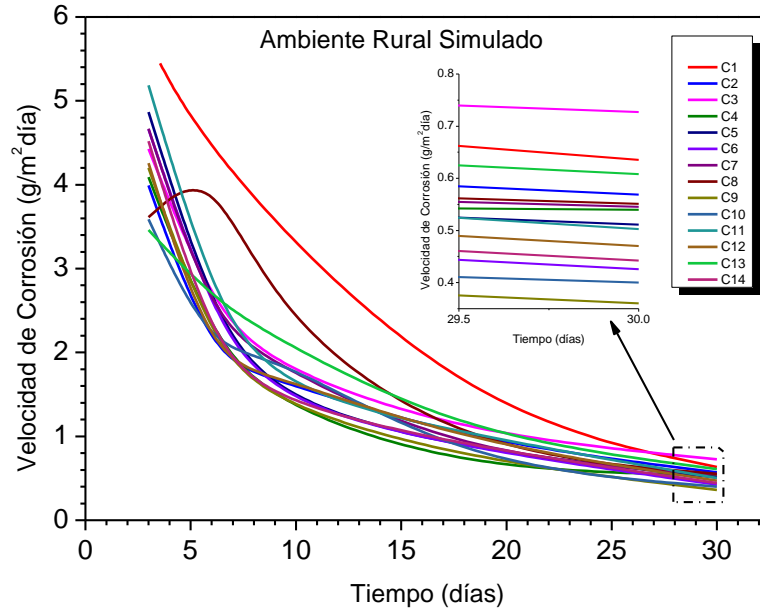


Figura 149. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de los 14 aceros patinables ensayados durante 30 días en el ambiente rural simulado.

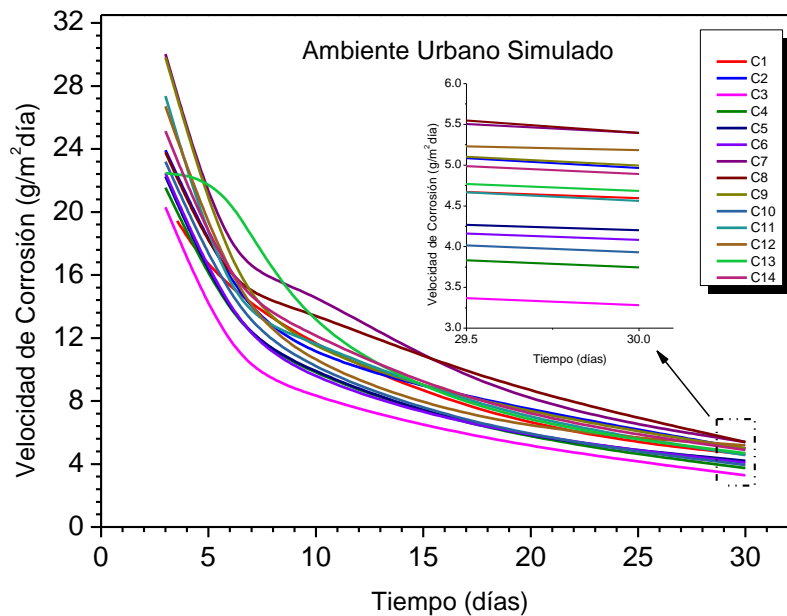


Figura 150. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de los 14 aceros patinables ensayados durante 30 días en el ambiente urbano simulado.

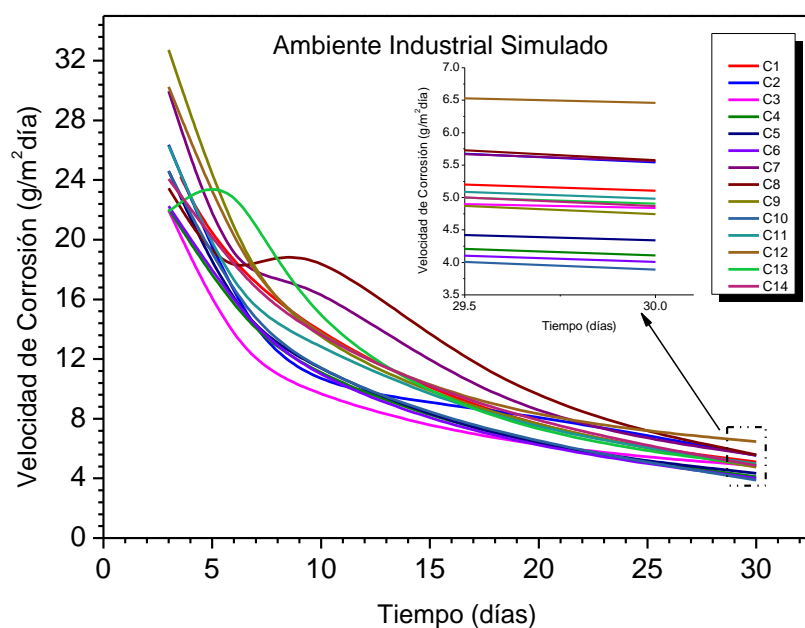


Figura 151. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de los 14 aceros patinables ensayados durante 30 días en el ambiente industrial simulado.

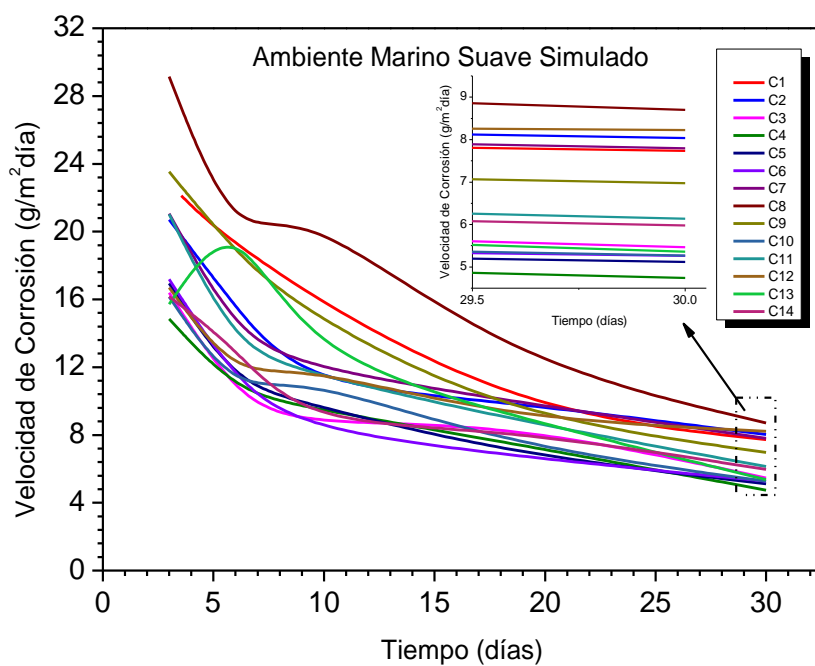


Figura 152. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de los 14 aceros patinables ensayado durante 30 días en el ambiente marino suave simulado.

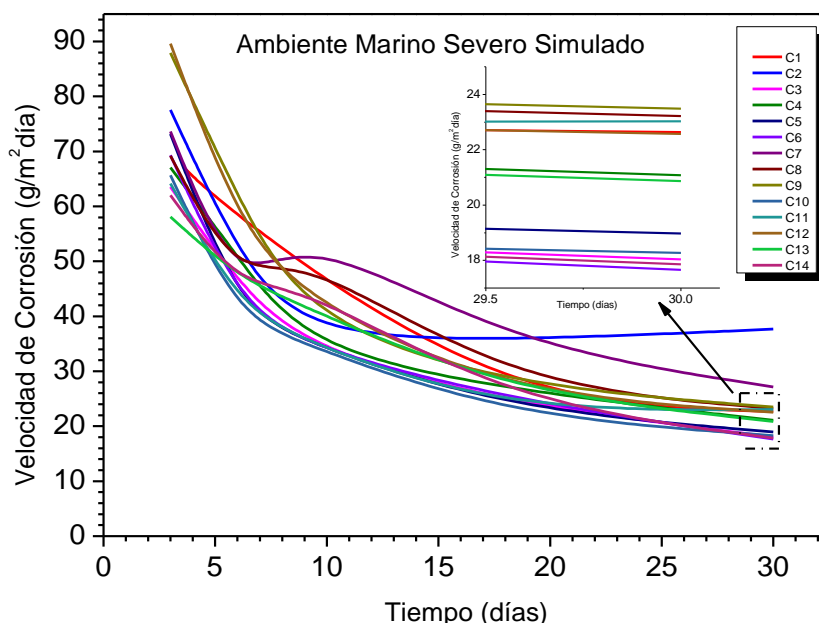


Figura 153. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de los 14 aceros patinables ensayados durante 30 días en el ambiente marino severo simulado.

Como se comentó en el apartado de resultados, la influencia del ambiente simulado en la corrosión de los aceros patinables no es muy acusada en las atmósferas urbana, industrial o marina suave. La corrosividad de la atmósfera simulada rural es prácticamente nula, en tanto que la atmósfera marina severa resultó ser la más agresiva de todas. Mientras la conductividad del agua destilada empleada en la simulación de la atmósfera rural era de $2,77\mu\text{s/cm}$, la solución de NaCl (200ppm) empleada en la simulación de la atmósfera marina suave era de $421\mu\text{s/cm}$ (ver Tabla 8) favoreciendo enormemente el desarrollo de procesos de corrosión. Se puede establecer el siguiente orden creciente en corrosividad.

Rural simulado < Urbano simulado ~ Industrial simulado ~ Marino suave simulado < Marino severo simulado

Todos los aceros disminuyen la velocidad de corrosión conforme avanza el tiempo de ensayo, estabilizándose las velocidades de corrosión, independientemente del ambiente, al cabo de 20-30 días de ensayo. Se observan diferencias entre los distintos aceros que se muestran en la Tabla 26 mediante los coeficientes **R** de reducción o aumento (signo

negativo) del ataque por el incremento del contenido del aleante, bien sea actuando aisladamente (Cu, Cr o Ni) o actuando conjuntamente (Ni+Cu, Ni+Cu+Cr).

En la Tabla 26, se observa claramente que un aumento en la concentración de **cobre** del acero 0,29% al 0,57% promueve un aumento de la corrosión, sin embargo un aumento del 0,29 % al 1,06% disminuye la corrosión del acero en todos los ambientes simulados, siendo los coeficientes de reducción del ataque corrosivo (R) mayores en los ambientes simulados urbano, marino suave y marino severo (~26%) en comparación al ambiente industrial (R= 5%). Algo similar ocurría en las atmósferas naturales industriales, particularmente en Kopisty, donde la corrosión se incrementaba por la adición de más cobre.

Respecto al **cromo** tampoco se observa una disminución de la corrosión al aumentar la concentración de este aleante de 0,08 a 0,50% en todas las atmósferas simuladas, todo lo contrario, los valores de R fueron negativos. Estos resultados son contradictorios a los obtenidos en los ensayos naturales de exposición donde si se observa un efecto benéfico del aumento del cromo en las atmósferas rural, industrial (Avilés) y marinas (Figura 128). Este efecto benéfico del Cr también lo observó Qian y col. [225] que evaluaron la influencia de aleante Cr en la resistencia a la corrosión atmosférica de aceros patinables en una atmósfera simulada industrial, después de 72h de ciclos periódicos de humectación y secado, encontrando que la presencia de Cr mejoraba la resistencia a la corrosión atmosférica. El efecto benéfico del Cr fue atribuido a la formación de un capa protectora de óxido, que actúa de barrera aumentando la capacidad de pasivación, disminuyendo la disolución anódica de la aleación.

Por último, respecto al **níquel**, disminuye la corrosión a medida que aumentamos la concentración de este elemento en el acero base (C1), obteniéndose coeficientes de reducción (R) muy altos.

En cuanto a la **acción conjunta de los elementos aleantes Cu, Cr y Ni** se obtienen, por lo general, efectos perjudiciales con coeficientes de reducción negativos muy altos, contrariamente a los resultados obtenidos en los ensayos naturales en los que se observó un efecto beneficioso aunque muy ligero.

Tabla 26. Coeficientes R de reducción o aumento (signo negativo) de las tasas de corrosión obtenidas para los distintos aceros en los diferentes ambientes simulados.

	Acero	Urbana simulada	Industrial simulada	Marina suave simulada	Marina severa simulada
Actuando Aisladamente	Efecto del Cu				
	0,29%	C1			
	0,57%	C2	-8,0	-8,6	-3,9
	1,06%	C3	28,6	5,2	29,3
	Efecto del Cr				
	0,08%	C1			
	0,50%	C7	-17,4	-9,0	-0,8
	Efecto del Ni				
	0,12%	C1			
	0,92%	C4	18,6	19,5	38,6
Actuando Conjuntamente	1,69%	C5	8,6	15,0	33,8
	2,83%	C6	11,2	21,5	31,9
	Efecto del Ni (1%)				
	0,92%Ni	C4			
	1%Ni-0,52%Cu	C8	-44,1	-35,7	-83,4
	1%Ni-0,54%Cu-0,53%Cr	C12	-38,4	-57,3	-73,4
	Efecto del Ni (2%)				
	1,69%	C5			
	2,25%Ni-0,59%Cu	C9	-18,9	-9,5	-36,1
	1,68%Ni-0,52%Cu-0,49%Cr	C13	-11,5	-13,2	-4,7
	Efecto del Ni (3%)				
	2,83%	C6			
	2,92%Ni-0,59%Cu	C10	3,7	2,9	-0,1
	2,38%Ni-0,50%Cu-0,46%Cr	C14	-19,8	-21,4	-13,6

5.2.2. Capa de Herrumbre

En cuanto a la estructura de la capa de herrumbre, las patinas desarrolladas sobre los aceros patinables en el ensayo Cebelcor también son estratificadas, diferenciándose dos capas, una interna de color grisáceo y otra externa de color naranja oscura, análogas a las desarrolladas en los ensayos naturales de exposición (ver Figuras 59 y 84). La capa externa formada en el ensayo Cebelcor parece ser más porosa y de mayor espesor en relación a la capa externa formada en los mismos aceros expuestos en los ensayos atmosféricos naturales. Ello probablemente sea debido a las diferencias entre los ciclos naturales y el del ensayo acelerado, tiempos de humectación y secado, etc., que afectan a las propiedades protectoras de la herrumbre.

En cuanto a la compactación de las herrumbres formadas sobre los aceros en el ensayo Cebelcor se evaluó mediante análisis de imagen, como se ha referido anteriormente en los ensayos naturales, observándose claramente porcentajes de grietas/poros notablemente mayores en el ensayo Cebelcor que los obtenidos en los ensayos atmosféricos naturales (ver Figuras 62 y 86).

En relación a las fases encontradas en las herrumbres formadas sobre los aceros expuestos en el ensayo Cebelcor se observa la presencia de lepidocrocita como constituyente mayoritario, goetita y hematita como componentes intermedios y magnetita y/o maghemita como constituyente minoritario; estas dos últimas fases no es posible diferenciarlas por DRX como ha sido referido anteriormente.

A diferencia de las fases encontradas en los aceros expuestos en los ensayos naturales, en el ensayo acelerado se observa la formación de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) entre los productos de corrosión, un óxido termodinámicamente estable, a menudo producto final de las transformaciones de otros óxidos [24], no siendo un producto de corrosión comúnmente identificado en los estudios de campo de corrosión atmosférica. No obstante, ha sido observado por diferentes investigadores como Ocampo y col. [208], Jaén y col. [205], Antunes y col.[37] y De la Fuente y col. [38] en atmósferas industriales. En esta investigación este óxido también ha sido observado en la atmósfera simulada marina suave del ensayo Cebelcor.

Respecto a la distribución de los elementos aleantes, la tendencia es similar a la obtenida en los ensayos de exposición atmosférica.

En general, podemos establecer que el ensayo acelerado “Cebelcor”, aunque con limitaciones, es una herramienta útil para simular en el laboratorio el comportamiento de los aceros patinables en mucho menor tiempo de experimentación [127].

5.3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL ACERO PATINABLE SOLDADO

5.3.1. Acero base

Como hemos comentado anteriormente (ver Figura 88), los aceros C1 a C14 presentan una microestructura básica característica del tipo ferrita-perlita de grano equiaxial, con un diámetro medio de grano de 15,6 μm , para los aceros desde el C1 a C9, y de 11,0 μm para los aceros C10 al C14. En los aceros C6, C10, C13 y C14 se observa adicionalmente una microestructura con presencia de martensita y/o bainita. En la Tabla 27 se presenta la variación de la microestructura de los diferentes aceros junto con la concentración de los principales aleantes (Cu, Cr y Ni).

De acuerdo a la Tabla 27, es evidente que la formación de martensita tiene lugar en aquellos aceros donde la concentración de níquel es alta o alta la aleación de Cu, Ni y Cr.

Es sabido que la microestructura de los aceros en general, así como sus propiedades, está determinada o gobernada en su mayoría por el tratamiento y la composición en aleantes. Por ello, es probable que haya una gran influencia del tiempo de enfriamiento del acero patinable sobre las formas de distribución del carbono, de tal forma que el carbono no tenga tiempo de salir de la red del hierro y quede aprisionado en exceso en la red de ferrita formando este tipo de microestructuras, desordenadas en forma de agujas, que poseen gran dureza y gran resistencia, pero poco dúctiles y maleables [226]. Es decir, los elementos aleantes modifican los diagramas de transformación de fases del acero, transformaciones que se producen durante el normalizado, aumentando su templeabilidad al disminuir la velocidad crítica de enfriamiento.

Elementos aleantes como el cobre y el cromo, al actuar conjuntamente pueden ejercer una influencia endurecedora de la martensita [226], o se propicia la formación de más

carburos por efecto del cromo, aumentando así la profundidad del endurecimiento[227].

Estableciendo una correlación entre la formación de estas microestructuras y los valores obtenidos de dureza HV 5 del metal base (ver Figura 88), se observa que los aceros C10, C13 y C14 (aceros patinables aleados con alta concentración en aleantes respecto a los otros aceros) poseen los valores de dureza más altos, confirmandose que estos aceros con microestructura martensítica son los más duros y resistentes mecánicamente pero también los más frágiles y menos dúctiles.

A partir de los ensayos mecánicos de tracción de los diferentes aceros patinables fabricados se determinaron los siguientes parámetros: el límite elástico, la carga de rotura y la ductilidad.

Tabla 27. Variación de la microestructura del acero base respecto a la concentración de los principales aleantes.

Acero	% Cu	% Ni	% Cr	Microestructura*
C1	0,29	0,12	0,08	F- P
C2	0,57	0,11	0,09	F- P
C3	1,06	0,12	0,08	F- P
C4	0,27	0,92	0,07	F- P
C5	0,27	1,69	0,07	F- P
C6	0,28	2,83	0,08	F- P y M
C7	0,26	0,12	0,50	F- P
C8	0,52	1,00	0,08	F- P
C9	0,59	2,25	<0,05	F- P
C10	0,54	2,92	0,07	F- P y M
C11	0,54	0,11	0,54	F- P
C12	0,54	1,00	0,53	F- P
C13	0,52	1,68	0,49	F- P y B
C14	0,50	2,38	0,46	F- P y F-M

*Ferrita (F), Perlita (P), Martensita (M) y Bainita (B)

El *límite elástico* obtenido para los diferentes aceros se encuentra en un rango entre 360 a 453 MPa (Figura 154).

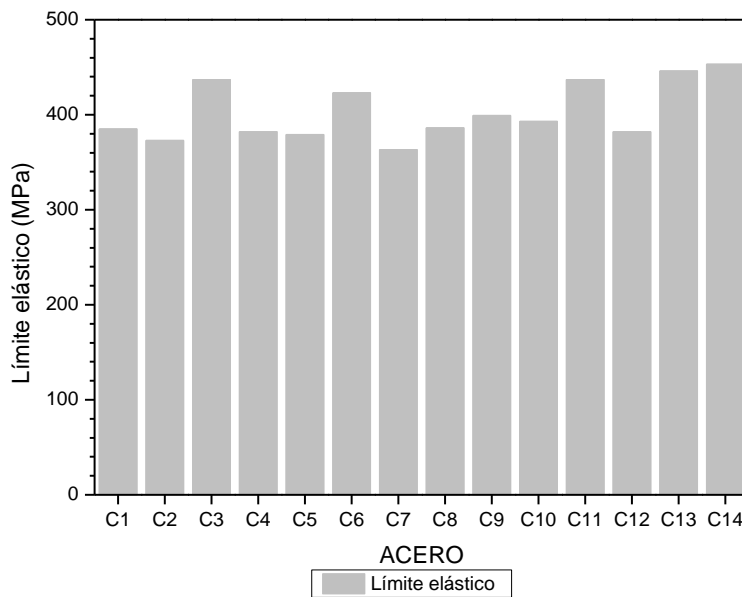


Figura 154. Límites elásticos obtenidos para los diferentes aceros patinables.

Los resultados de las *resistencias a la tracción* obtenidas son mostrados en la Figura 155, donde claramente se observa que estos aceros soportan una tensión igual o superior a 500MPa.

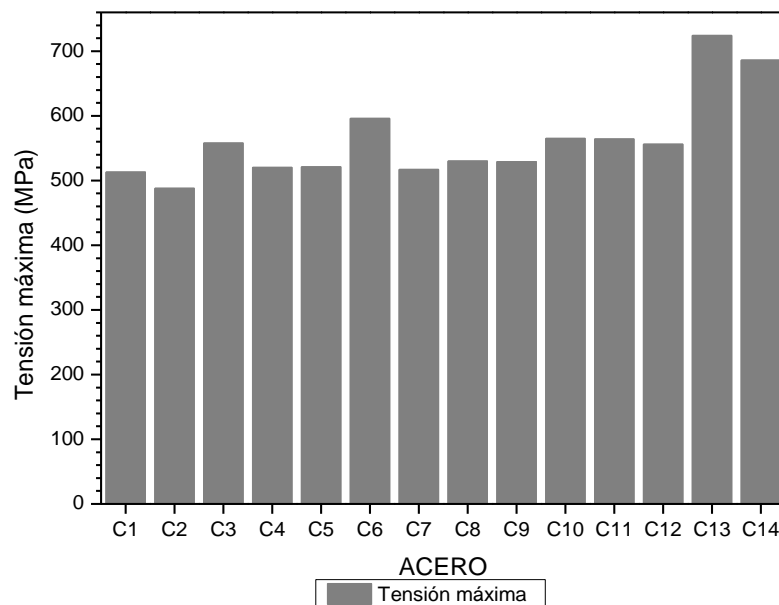


Figura 155. Resistencias a la tracción obtenidas para los diferentes aceros patinables.

Con respecto a la *ductilidad* de los aceros, la cual se puede evaluar por su porcentaje de alargamiento (Figura 156), se observan discrepancias notables entre ellos, destacando que los aceros C13 y C14 presentan bajo porcentaje de alargamiento (inferior al 15%), lo cual demuestra una vez más que estos aceros al poseer una microestructura muy dura, no son lo suficientemente dúctiles como para soportar solicitaciones de deformación muy altas.

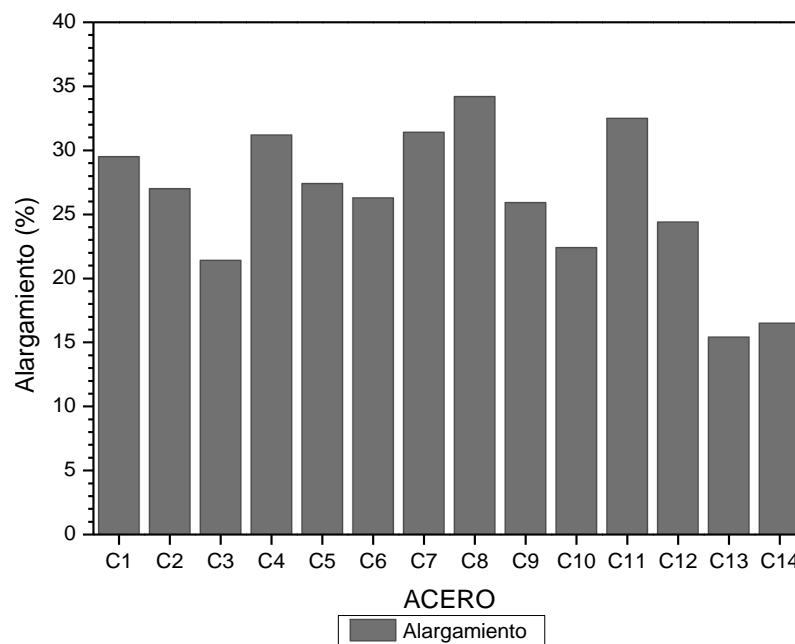


Figura 156. Porcentajes de alargamiento obtenidos para los distintos aceros patinables.

5.3.2. Metal de aportación

Según los resultados expuestos, cuando el acero tiene más contenido en aleante su dureza es mayor. Sin embargo, en el material de aportación (zona fundida) la dureza obtenida ha sido menor cuando el electrodo era de alto níquel (AN) respecto al de bajo níquel (BN), (Tabla 18). De acuerdo a la información suministrada según catálogo [228], para las composiciones nominales máximas de ambos electrodos, descritas en la Tabla 28, el material aportado por el electrodo AN debería tener una mayor dureza que el BN y resulta lo contrario.

Tabla 28. Composiciones nominales máximas de los metales de aportación de BN y AN [228].

Elemento	BN	AN
	(E-8018-G)	(E-8018-C1-H4)
C	0,06	0,05
Si	0,40	0,30
Mn	1,0	1,1
Ni	0,7	2,40
Cu	0,4	<0,09

Por tanto existe una contradicción que en principio puede ser debida a que:

- a) la composición química real de las aportaciones sea diferente a la nominal máxima de los catálogos,
- b) la migración de Ni hacia la ZAT disminuya el contenido en Ni de la zona de aportación, y por tanto al disminuir el Ni y siendo menor el Cu, haga que la dureza disminuya, y
- c) el Cu tenga mayor importancia en la dureza que el Ni.

El punto (a) se corroboró mediante la realización de probetas, como se ha expuesto en el apartado 4.3.2.1, para obtener material para análisis de composición química procedente únicamente del material de aportación. Posteriormente, en la sección transversal a la dirección de soldadura se realizaron, mediante espectrometría de emisión, tres análisis químicos de cada probeta realizada con los electrodos designados como BN y AN. La Tabla 29 muestra el análisis composicional obtenido para ambos electrodos.

Considerando que ambos electrodos deben garantizar una resistencia a la tracción de 560 MPa (ambos pertenecen a la serie E80 de la especificación AWS A-5.5), su composición química en C y Mn debe estar ajustada y la disminución en contenido en C para la aportación BN es compensada con el incremento en Mn.

Con respecto a los contenidos en elementos aleantes, la composición en Cr es análoga en ambos y el incremento en Ni del electrodo AN es compensado con el incremento en Cu del electrodo BN. En efecto, los ajustes de composición química en ambos

electrodos permiten obtener valores de carbono equivalente (según la ecuación 14 descrita en la Introducción) de 0,30 para el electrodo de BN y de 0,34 para el electrodo de AN, razón por la cual ambos electrodos son válidos para la soldadura.

Tabla 29. Análisis químico composicional de los electrodos BN y AN.

Aportación electrodo revestido BN (Bajo Níquel), tipo E8018-G						
Muestra	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%Cu
1	0,047	1,21	0,46	0,03	2,2	0,30
2	0,046	1,20	0,50	0,03	1,6	0,32
3	0,046	1,28	0,52	0,03	1,3	0,33
\bar{x}	0,046	1,23	0,49	0,03	1,7	0,32
Aportación electrodo revestido AN (Alto Níquel), tipo E8018-C1-H4						
1	0,056	0,84	0,25	0,05	2,11	0,03
2	0,056	0,82	0,24	0,05	2,01	0,03
3	0,053	0,85	0,27	0,05	2,03	0,03
\bar{x}	0,055	0,84	0,25	0,05	2,05	0,03

La Tabla 30 muestra los resultados del ensayo de dureza Vickers-0,5 llevados a cabo en los dos metales de aportación mediante diferentes barridos.

Tabla 30. Dureza Vickers obtenida para el metal de aportación

Aporte	Dureza (HV)	Valor medio (\bar{x})
BN	232 – 158 – 176 – 192 – 203 – 230 – 215 - 205	201
AN	205- 173- 170- 183- 153- 172- 176- 187	177

Puede observarse que el incremento en Mn y Cu de la aportación BN produce una mayor dureza en el cordón de soldadura que el incremento en Ni proporcionado por el electrodo AN. En este sentido la aportación AN presenta una mayor ductilidad en la unión soldada, lo que contribuye a un menor riesgo de fisuración.

5.3.3. Soldabilidad

Como consecuencia de las propiedades mecánicas obtenidas para los aceros, se observa que la alta resistencia a la tracción (superior a 650 MPa) de los aceros C13 y C14 con microestructuras martensíticas, se encuentra comprometida con sus bajos valores de alargamiento (inferiores al 15%), y como se ha visto anteriormente, compromete su soldabilidad ante el riesgo de fisuración en frío

Se establece que la alta resistencia de la martensita puede ser atribuida a: (a) el alto grado de sobresaturación de carbono (generalmente se considera el factor más importante), (b) el tamaño de grano fino y la fina subestructura y (c) la presencia de elementos de aleación de sustitución [229].

Es necesario, por tanto, adquirir un compromiso entre resistencia, ductilidad y soldabilidad en la fabricación de los aceros patinables y en este sentido los aceros tipo C11 constituyen aceros en los que se observan buenos resultados en todos los aspectos mecánicos evaluados (dureza, alto límite elástico, resistencia a la tracción y porcentaje de alargamiento), así como adecuada soldabilidad.

Complementariamente al estudio mecánico realizado para verificar la soldabilidad de los diferentes aceros, se estudió la influencia del metal de aportación con bajo (BN) y alto (AN) contenido de níquel sobre las fases microestructurales resultantes. Los resultados obtenidos para los 14 aceros se reproducen en las Figuras 92 y 93 y Anexo B, donde se muestra la macrosección del metal de aportación, zonas afectadas térmicamente y material base.

En los aceros C1, C2 y C3, con contenidos en Ni (0,11 -0,12%), Cr (0,08-0,09%) y variación en contenido en Cu (0,29- 1,06%), las fases microestructurales son prácticamente equivalentes, con afino de grano en fase ferrita-perlita en la ZAT próxima al metal base en morfología equiaxial de tamaño de grano inferior a 11 micras, y estructura tipo Widmanstätten en la ZAT próxima al borde de fusión. Se comprueba que no existen diferencias microestructurales derivadas de la dilución entre los dos materiales de aportación y el metal base.

En los aceros C4, C5 y C6, con contenidos en Cr (0,07- 0,08%) y Cu (0,27-0,28%) y variaciones en el contenido en Ni (0,92 – 2,38%), destaca la presencia de

microestructura de martensita en la ZAT para contenidos altos en Ni, siendo un comportamiento microestructural análogo con la utilización de electrodos de bajo y alto níquel. No obstante, para el acero C6 con 2,83% Ni es recomendable la utilización de aportación tipo E8018-C1-H4 con aportación de 2,40 %Ni y deben ser incluidas en su procedimiento de soldadura recomendaciones especiales para disminuir la velocidad de enfriamiento de las soldaduras (precalentamiento).

Complementariamente al estudio metalográfico de las uniones soldadas, se realizó un examen comparativo, mediante microscopía electrónica de barrido, al permitir mayor resolución de observación.

En la Figura 157 se comparan los aceros C1 y C6 con análogo contenido de aleación en Cu (0,29 y 0,28%), y en Cr (0,08%) y diferente contenido en Ni (0,12 y 2,83%), donde puede observarse que la microestructura clásica de granos equiaxiales de ferrita-perlita en el acero con menor aleación (C1), fotografías a y b, se modifica a microestructura bainítica con agujas de martensita en el acero mas aleado (C6), fotografías c y d. Con respecto a la microestructura de la ZAT alejada del borde de fusión, la presencia de microestructura ferrítica Widmanstätten, fotografía e, cambia a microestructura bainita en el acero mas aleado, fotografía f.

En los aceros C8, C9 y C10, con contenidos en Cu (0,52- 0,59%), sin aleación de Cr y contenido en Ni variable (1,00– 2,92%), no se encuentran diferencias microestructurales significativas, en la utilización de ambos tipos de electrodos, destacando la existencia de martensita en el acero más aleado C10.

En los aceros C12, C13 y C14, con aleación de Cu (0,50 – 0,54%), Cr (0,46 – 0,53%) y Ni variable (1,00 – 2,38%), destaca la presencia de microestructuras de temple en la ZAT de todos ellos y en especial de martensita en los aceros más aleados C13 y C14. Este grupo de aceros exige control de la velocidad de enfriamiento de la unión soldada, para obtener un enfriamiento más lento y evitar la presencia de componentes de temple en la ZAT.

Finalmente, en los aceros C7 y C11 con aleación en Cr (0,50 – 0,54%), Ni (0,12 – 0,11%) y Cu (0,26-0,54%), destaca la existencia de microestructura bainítica con algunas martensíticas, pudiendo considerarse como aceros con la aleación límite respecto a su exigencia en el control de enfriamiento de sus soldaduras.

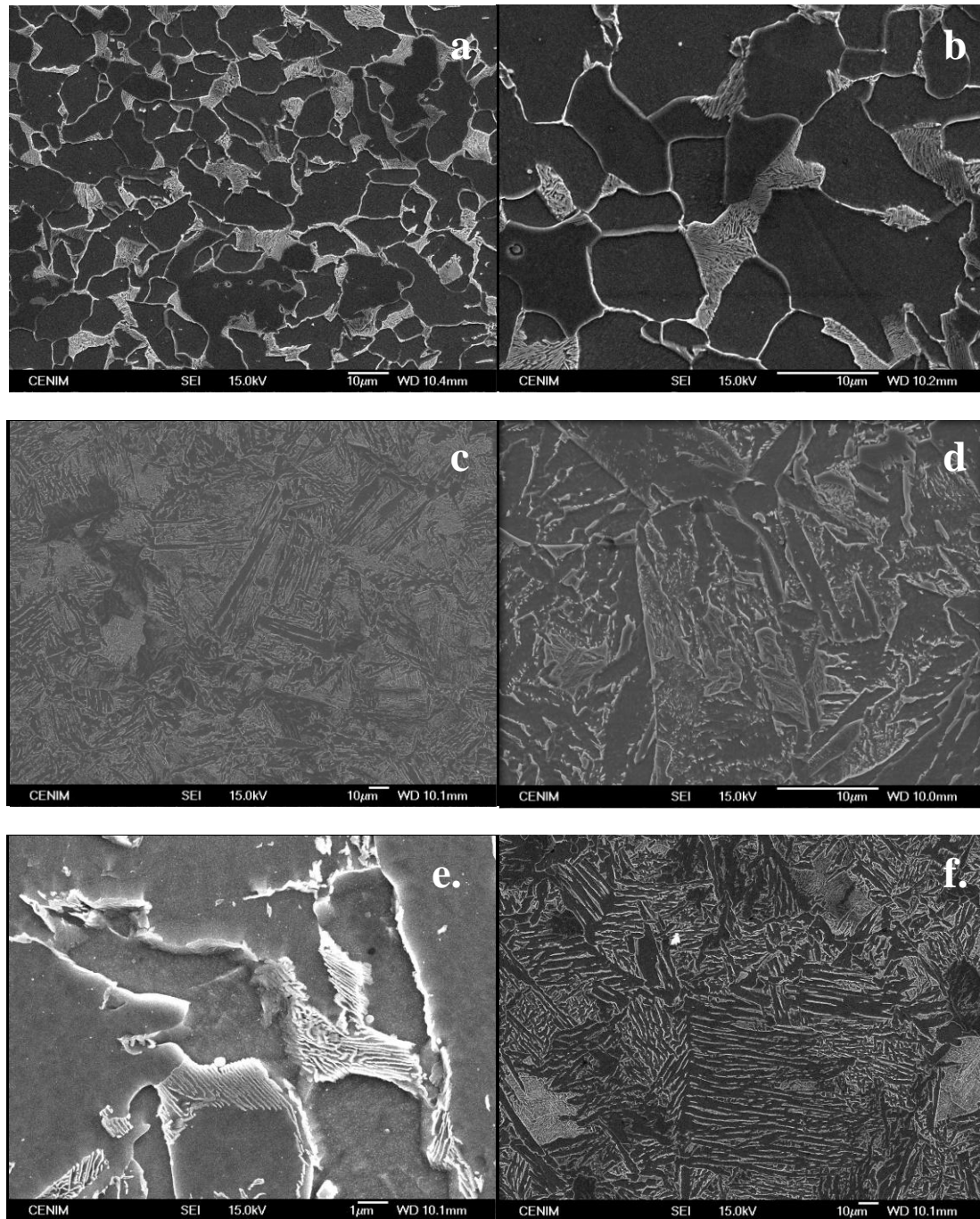


Figura 157. Microfotografías (x1500 aumentos) SEM del MB y ZAT. Zona MB; se observa la formación de ferrita- perlita en el acero C1AN (a, b); formación de bainita y martensita para el acero C6 (c, d). Zona ZAT; se observa la formación de ferrita Widmanstätten en el acero C1AN (e) y bainita en el acero C6AN (f).

Con respecto al metal de aporte (MA) e independientemente del tipo de electrodo utilizado, el MA presenta una microestructura de grano columnar, con dirección de enfriamiento a partir del material base y simetría central de la unión, característicos de

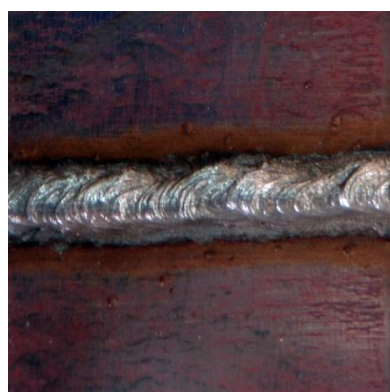
un proceso de soldeo por fusión con aporte de material, donde el cordón de soldadura no ha sufrido tratamiento térmico como consecuencia de las sucesivas pasadas de aportación.

Del estudio realizado se deriva que los aceros patinables C1, C2, C3, C4, C5, C7, C8, C9, C11, y C12 con composición química en aleantes aproximadas en Cu (0,27 y 0,55%), Ni (0,11-1,0 y 1,97%) y Cr (0,07 y 0,52%) pueden ser soldados con electrodos convencionales de bajo contenido en Ni en su aportación, al no observarse ventajas mecánicas ni microestructurales que experimenten aportaciones con mayor aleación en Ni, con el consiguiente sobreprecio en la construcción de los proyectos.

Por el contrario, en los aceros patinables C6, C10, C13 y C14 con composición química en aleantes superior en Ni (2,45%), Cu (0,28-0,52%), y Cr (0,08 y 0,48%), se ha constatado un efecto benéfico en el empleo de materiales de aportación con alto Ni, al resultar uniones menos sensibles a la propagación de defectos superficiales y con menor riesgo de fisuración en frío.

5.3.4. Mecanismos de corrosión atmosférica de las uniones soldadas

En la exposición de resultados de esta memoria (ver apartado 4.3.3.3) se comentó que el proceso de corrosión atmosférica de la unión soldada se iniciaba en el propio cordón de soldadura y en la inmediata vecindad de éste con la chapa de acero, no observándose diferencias desde el punto de vista de corrosión entre los electrodos BN y AN. Conforme nos alejábamos del cordón de soldadura el ataque parecía inhibirse, observándose a ambos lados de él dos franjas con ausencia de corrosión, a diferencia del resto de la probeta de ensayo en zonas más alejadas del cordón de soldadura que se presentaban oxidadas. Con el tiempo de exposición el ataque afectaba a toda la superficie de la probeta. Esta evolución puede observarse con mayor claridad en la Figura 158 correspondiente al acero C3 soldado con electrodo BN y expuesto en la atmósfera de Madrid.



Sin exponer



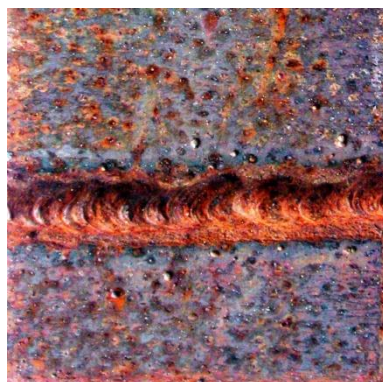
5 días



30 días



3 meses



1 año

Figura 158. Evolución del proceso de corrosión del acero C3 en la atmósfera urbana de Madrid. Unión soldada realizada con electrodo BN.

Un estudio detallado de las diferentes zonas de la unión soldada proporciona los resultados siguientes:

Cordón de soldadura (MA)

En la Figura 159 puede observarse el inicio del proceso de corrosión en el propio cordón de soldadura. Es un proceso típico de corrosión en uniones soldadas. Los focos de ataque, que tienen lugar en las rugosidades (rizados) del cordón, son debidos a la formación de pilas de aireación diferencial. Conforme avanza el tiempo de exposición la corrosión afecta a todo el cordón de soldadura (ver Figura 158).



Figura 159. Focos de corrosión que se inician en el rizado del cordón de soldadura. Unión soldada sobre acero C1 con electrodo BN, expuesta en la atmósfera rural de El Pardo.

No se observan diferencias significativas en el comportamiento frente a la corrosión en los dos cordones de soldadura realizados con los dos electrodos de aporte de distinto contenido nominal en níquel, BN (0,7%Ni) y AN (2,40%Ni). Si atendemos al análisis químico composicional de los dos electrodos (Tabla 29), 1,70% y 2,05%, las diferencias en el contenido de níquel son más pequeñas, lo que justifica el comportamiento similar de ambos cordones de soldadura.

Para confirmar este hecho, se prepararon probetas de cada uno de los dos metales de aporte a base de multipasadas (ver Figura 11), que fueron caracterizadas electroquímicamente mediante Sonda Kelvin de Barrido (SKP).

La Figura 160 muestra la evolución con el tiempo del potencial de corrosión de los dos metales de aportación (BN y AN). No se observan grandes diferencias en cuanto al

potencial presentado por cada metal de aportación durante aproximadamente 24 horas de exposición a 100% de humedad relativa y 25°; los potenciales en el caso del electrodo BN (-0,46 V) son ligeramente más activos que en el caso del electrodo AN (-0,43 V), como corresponde a su ligeramente menor contenido en níquel, lo que justifica su comportamiento similar cuando se exponen en la atmósfera.

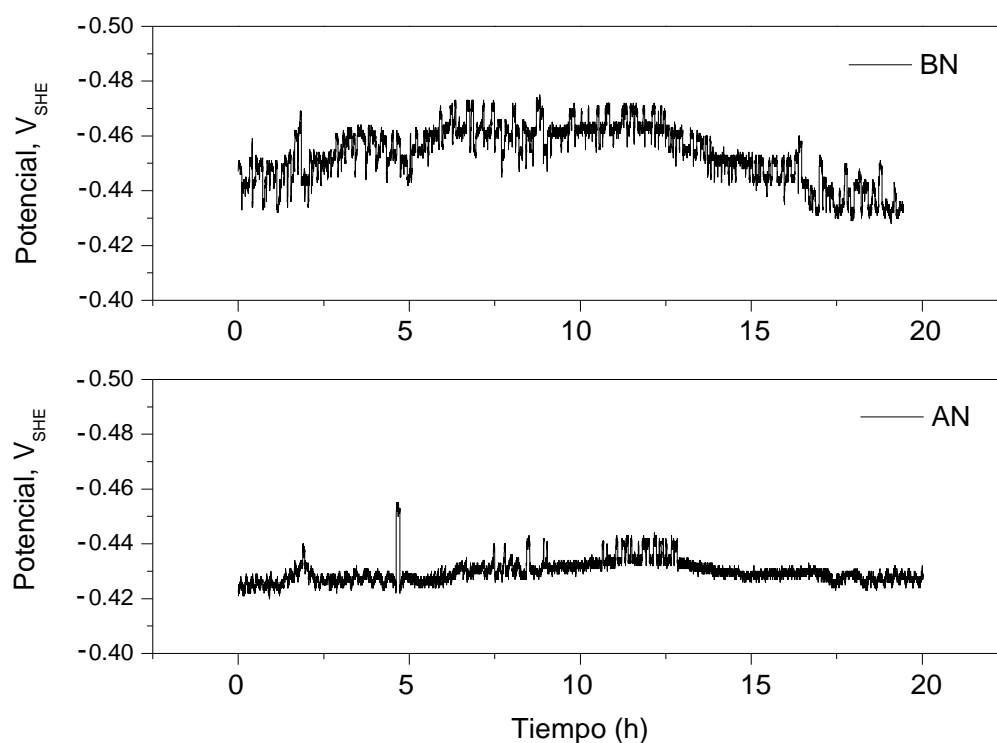


Figura 160. Evolución con el tiempo del potencial de corrosión (expresado en Voltios (V), con respecto al electrodo normal de hidrógeno (SHE)) de los electrodos BN y AN. Gráficos obtenidos mediante SKP a 100% de HR y 25°C.

Zona afectada térmicamente (ZAT)

En la zona afectada térmicamente (ZAT) de la unión soldada se observan dos comportamientos opuestos (Ver Figura 161). Mientras en la inmediata vecindad del acero base con el cordón de soldadura (MA) aparece un surco de corrosión a ambos lados del cordón, en el resto de la zona ZAT el acero se presenta sin oxidación.

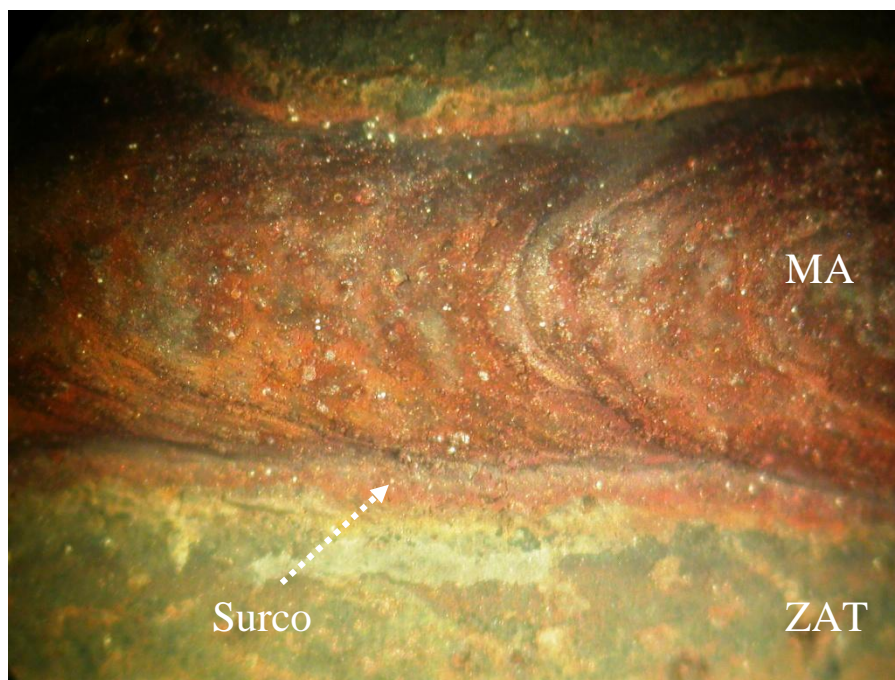
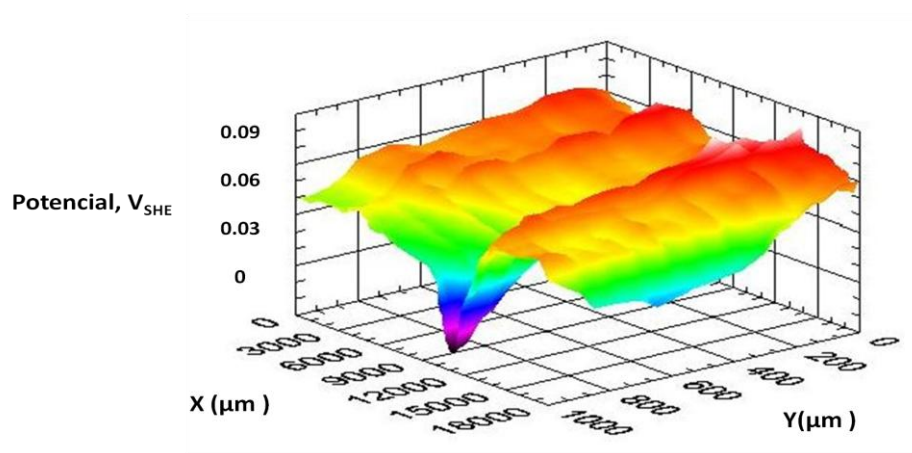


Figura 161. Fotografía de detalle de la zona ZAT de la unión soldada del acero C10 con electrodo BN, expuesto durante 1 año en la atmósfera rural de El Pardo.

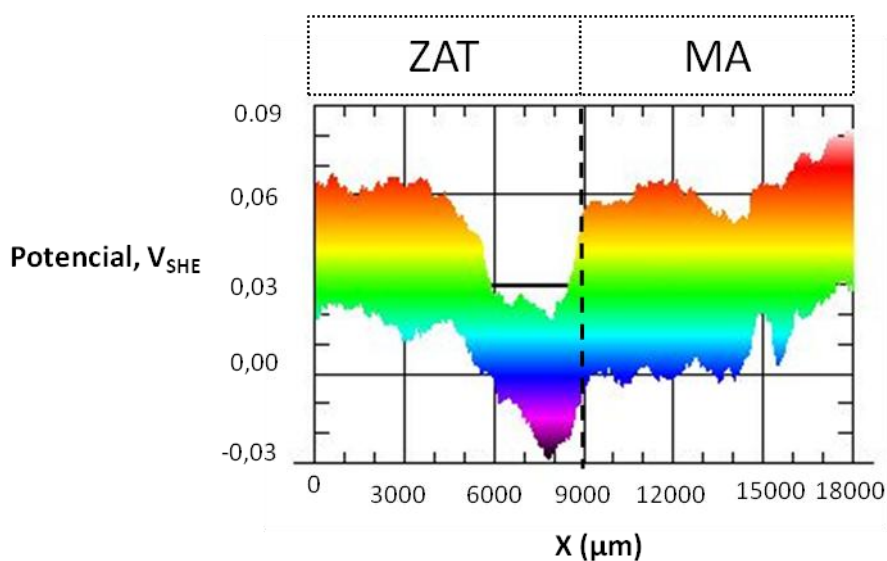
Resulta de interés confirmar electroquímicamente este hecho. Para ello se realizaron mapas de potencial mediante SKP en la zona metal base (MB) - zona afectada térmicamente (ZAT) - cordón de soldadura. La posibilidad de realizar mapas del potencial de corrosión en un área determinada puede ser muy útil para detectar la presencia de zonas activas con bajos potenciales de corrosión, relacionándose la actividad de estas zonas anódicas con la corrosión preferencial o corrosión galvánica.

En la Figura 162 se observa un barrido de potencial en la unión soldada (MA-ZAT) realizada con la Sonda Kelvin. En esta figura se expone el mapa de potencial del acero C3 durante 24h de exposición a una humedad relativa de 100%, representando el color rojo los potenciales de corrosión más nobles (catódicos) y el violeta los potenciales de corrosión más activos (anódicos). Bajo estas condiciones se encontró que transcurridas 24h de exposición no se observaban grandes diferencias de potenciales entre la zona del cordón de soldadura (MA) (Figura 162(a)) y la zona ZAT. Las pequeñas diferencias en los potenciales se deben, probablemente, a que no hay activación de estas zonas por la ausencia de un electrolito lo suficientemente conductor y corrosivo como para iniciar el proceso de degradación del metal. Nótese en la Figura 162(b) que la diferencia entre las zonas más anódicas y las zonas más catódicas es muy pequeña, del orden de 90mV. En

esta figura puede asimismo observarse en la zona ubicada a 8000 μm la existencia de un potencial algo más negativo que comentaremos posteriormente.



(a)

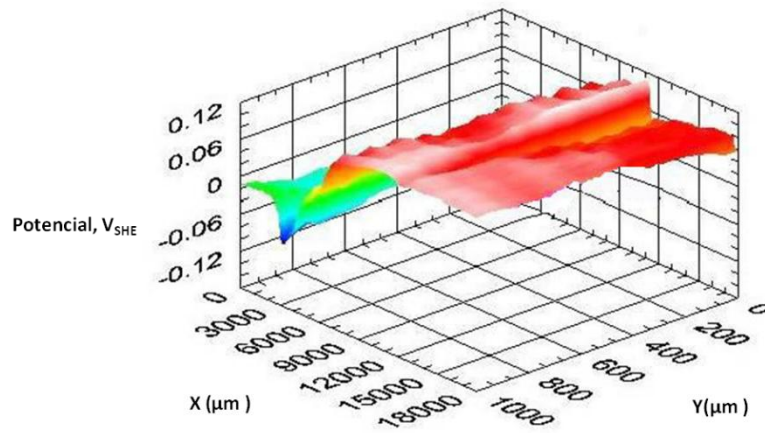


(b)

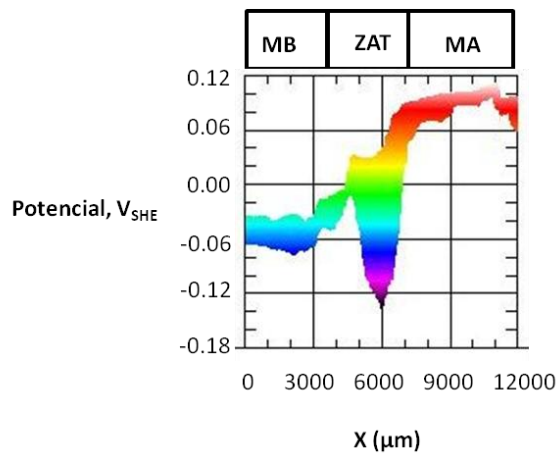
Figura 162. Mapas de distribución del potencial de corrosión, obtenidos mediante SKP a 100% de HR y 25°C, en la unión soldada del acero C3 con electrodo AN. (a) Mapa tridimensional y (b) Mapa bidimensional..

Para obtener mayor información acerca de los potenciales en las diferentes zonas se procedió a realizar una activación del substrato mediante la inmersión en NaCl 0.1M

durante 10s y posterior exposición a una HR de 100%. Así, se observaron mayores diferencias de potencial, como se muestra en la Figura 163.



(a)



(b)

Figura 163. Mapas de distribución de los potenciales de corrosión, obtenidos mediante SKP a 100% de HR y 25°C, de la unión soldada del acero C3 con electrodo BN previamente activado durante 10s con NaCl 0,1M. (a) Mapa tridimensional (b) Mapa bidimensional.

La Figura 163 muestra el mapa tridimensional de distribución de los potenciales de corrosión obtenidos en la unión soldada para el acero patinable C3 soldado con el metal de aportación BN, en el que se ha realizado un barrido en las zonas MA-ZAT-MB. En la figura se puede observar que las zonas catódicas, de coloración rojiza, corresponden a la zona del metal de aporte y presentan potenciales nobles de aproximadamente 0.11V respecto al electrodo de hidrógeno, en tanto que la zona del metal base presenta

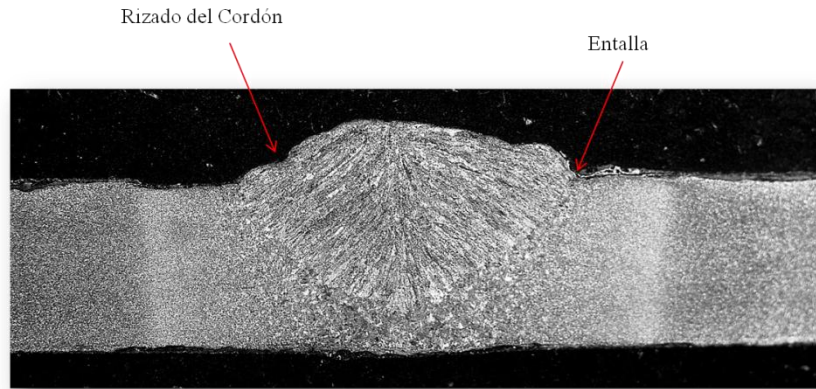
potenciales de -0,03 a -0,07 V. La zona ZAT se ubica a potenciales intermedios entre -0,07 y -0,13 V. En el mapa bidimensional (Figura 163(b)) se hacen más evidentes las diferentes zonas producidas por el proceso de soldeo.

Se observa con claridad, como anteriormente también observamos en la Figura 162, la existencia de un pico muy anódico en la zona afectada térmicamente, en la inmediata vecindad con el cordón de soldadura, concretamente en la subzona ZAT 2 (ver Figuras BIII, en Anexo B), que confirma por qué se inicia el proceso de corrosión en esa zona, dando lugar a las franjas de corrosión mostradas en la Figura 161.

La existencia de estas regiones muy anódicas en la unión soldada del acero C3 con electrodo BN se justifica del siguiente modo. Las microfotografías obtenidas en la unión soldada (Figura 164) muestran claramente la presencia de una entalla en la unión soldada MA-ZAT 2 como consecuencia del proceso de soldeo. Durante la exposición a la atmósfera, estas entallas (o cavidades) actúan a modo de resquicios dando lugar a pilas de corrosión por aireación diferencial, de modo análogo al efecto que producía el rizado del cordón de soldadura, comentado anteriormente, y que también se puede observar en la Figura 164 (a).

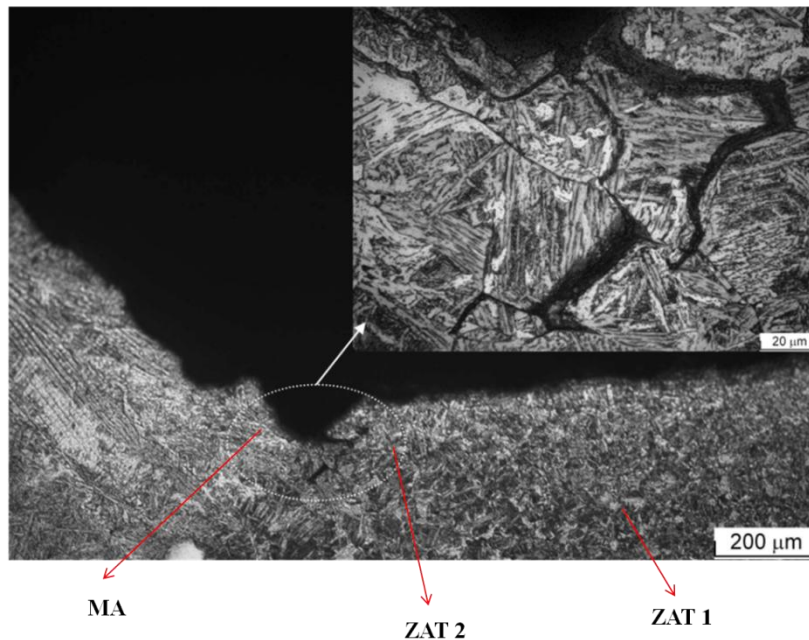
Es posible, asimismo, que las diferencias microestructurales en la unión MA-ZAT coadyuven a la corrosión localizada observada. Se han detectado fisuras de corrosión intercrystalina en dicha zona, Figura 164 (b), como consecuencia de la diferencia entre la microestructura del MA (granos columnares dentríticos) y la de ZAT 2 (Widmanstätten).

La actuación anódica en la unión MA-ZAT, como consecuencia de la entalla, induce un comportamiento catódico en la zona afectada térmicamente (ZAT), en la que se ha producido una dilución del níquel aportado por el metal de aporte durante el proceso de fusión al realizar la operación de soldeo. Como puede observarse en la Figura 161 el acero integrante de esta zona se presenta sin ataque; en las probetas de ensayo expuestas a la atmósfera (Figura 104) se observan estas regiones sin ataque a ambos lados del cordón. Las anchuras de estas regiones son similares, independientemente del electrodo utilizado, lo cual no es de extrañar habida cuenta del similar contenido en níquel (ver Tabla 29) de ambos metales de aporte (BN y AN).



Sección transversal del cordón de soldadura (x7 aumentos)

(a)



(b)

Figura 164. Uniones soldadas correspondientes a los aceros C3 (a) y C14 (b).

(a)- Unión soldada sin exponer. Se observa la presencia de una entalla en la unión MA-ZAT.

(b)- Detalle de la unión soldada expuesta durante 1 año en la atmósfera urbana de Madrid (C). Se observa la presencia de una entalla en la unión MA-ZAT 2 y corrosión intercrystalina en la zona ZAT 2.

Zonas alejadas del cordón de soldadura

Como se ha mencionado anteriormente, en zonas alejadas del cordón de soldadura, no afectadas térmicamente por la realización de la unión soldada, las que denominamos metal base (MB en las figuras del Anexo B), los distintos aceros se presentan

herrumbrados de un modo similar a como se presentaban en las probetas sin unión soldada expuestas a las diferentes atmósferas.

De una observación minuciosa del grado de herrumbre de esta zona (ver Figura 106 en el apartado 4.3.3.3) se desprenden los siguientes comentarios:

- a) la adición de mayores contenidos de cobre (aceros C2 y C3) al acero de referencia (acero C1) no tiene un efecto significativo en el grado de herrumbre.
- b) Se observa un efecto importante en la adición de cromo (acero C7) o níquel (aceros C4 a C6, aceros C8 a C10 y aceros C11 y C13) disminuyendo notablemente el grado de herrumbre.
- c) El menor grado de herrumbre se presenta en el acero C14, de mayor carga aleante en Cu, Cr y Ni.

Estas observaciones coinciden grosso modo con las realizadas en las probetas sin unión soldada expuestas durante un año en la atmósfera rural de el Pardo [108].



6. CONCLUSIONES

Resistencia a la corrosión atmosférica de los aceros patinables

- Independientemente de la composición del acero y del ambiente en que han estado expuestos, todos los aceros exhiben el mismo comportamiento: crecimiento parabólico de la corrosión con el tiempo, sin que después de 3 años de exposición atmosférica se haya llegado a una total estabilización de la capa de herrumbre.
- La predicción realizada a 20 años de exposición atmosférica de las velocidades de corrosión en estado estacionario serían las siguientes: muy bajas en las atmósferas rural y urbana (1-1,5 $\mu\text{m/año}$), intermedias para las atmósferas industriales y la marina de Cabo Vilano 1 (4-7 $\mu\text{m/año}$) y altas (8-20 $\mu\text{m/año}$) para la atmósfera marina de Cabo Vilano 2.
- Los aceros patinables considerados en esta investigación serían aptos para su aplicación (sin pintar) en las atmósferas de menor agresividad (rural, urbana, industrial y marina ligera). No así en el caso de la atmósfera marina severa de Cabo Vilano 2.
- No se observan grandes diferencias en las resistencias a la corrosión atmosférica al aumentar el contenido en cobre de la aleación, de 0,29% a 1,06%, o del contenido en cromo, de 0,08% al 0,50%. No así en el caso del níquel, particularmente para contenidos del 2-3% de este elemento.
- La capa de herrumbre formada sobre los aceros patinables, independientemente del ambiente y de la composición del acero, está constituida por dos subcapas, una interna de color gris (con diferentes tonalidades), más compacta, densa e isótropa (no activa frente a la luz polarizada, y por tanto, no coloreada) y otra externa, más porosa de color rojiza, anisótropa (activa frente a la luz polarizada, y por tanto, coloreada).
- El Cu y el Ni tienden a distribuirse en toda la capa de herrumbre, en tanto que el Cr tiende a concentrarse en la subcapa interna de la capa de herrumbre.
- La herrumbre formada sobre los aceros patinables está constituida por oxihidróxidos, como lepidocrocita, goetita y akaganeita, y óxidos tales como magnetita y/o maghemita y ferrihidrita; no obstante la proporción relativa de estas fases dentro de la herrumbre está totalmente influenciada por la composición del acero, ambiente y el tiempo de exposición.

- La goetita y la ferrihidrita se localizan en estratos más internos de la capa de herrumbre, en tanto que la lepidocrocita lo hace preferentemente en la parte más externa de la herrumbre (o bien en el interior de la capa de herrumbre rellenando grietas). La akaganeita puede encontrarse tanto en la zona más externa como en la zona más interna o en la vecindad de grietas.
- La mayor resistencia a la corrosión atmosférica de los aceros patinables avanzados (Ni, 1-3%) se debe a la existencia de goetita nanofásica (superparamagnética), con tamaño de grano de partícula inferior a 15nm. La fracción de goetita nanofásica aumenta con el contenido de níquel en el acero.

Evaluación anticipada en el laboratorio de la resistencia a la corrosión atmosférica de los aceros patinables mediante el ensayo de corrosión acelerada “Cebelcor”

- La aceleración del ataque corrosivo es notoria al cabo de 20-30 días de ensayo, alcanzándose un estado estacionario (estabilización de la herrumbre) en todos los aceros expuestos a ciclos de humectación /secado en las distintas soluciones de simulación atmosférica.
- El aumento del contenido en cobre, del 0,29% a 0,57%, o bien de cromo del 0,08% al 0,50%, como en los ensayos de exposición atmosférica, no tiene un efecto significativo. De igual modo que en la exposición atmosférica, la presencia de níquel (0,97% a 2,71%) en el acero tiene un efecto beneficioso en la resistencia a la corrosión, mayor conforme el contenido en níquel es más elevado (3%).
- En cuanto a la estructura de las capas de herrumbre, la tendencia de distribución de los elementos aleantes en ellas y las fases encontradas son muy similares a las obtenidas en los ensayos atmosféricos.
- En líneas generales podemos concluir que el ensayo acelerado “Cebelcor”, aunque con limitaciones es una herramienta útil para simular en el laboratorio el comportamiento de los aceros patinables en la atmósfera en mucho menor tiempo de experimentación.

Propiedades estructurales del acero patinables soldado

- Los aceros patinables C1, C2, C3, C4, C5, C7, C8 y C11 no presentan dificultad de soldabilidad por agrietamiento en frío, en cambio los aceros de mayor contenido en níquel C6, C9, C10, C12, C13 y C14 necesitan un tiempo de enfriamiento más alto, entre las temperaturas de 800°C y 500 °C, para evitar la formación de microestructuras de temple, y por tanto, riesgo de fragilización por hidrógeno.
- No se han observado diferencias importantes entre los electrodos BN y AN para su aplicación en la soldadura SMAW, considerando que por especificaciones técnicas en los procesos de soldadura, su contenido en níquel era muy similar.
- Considerando los códigos de buena práctica constructiva que limitan a un máximo de 350 HV la dureza en la ZAT, los aceros con contenido en níquel del 3% (aceros C10, C13 y C14) requieren aplicar precalentamiento para su aplicación en procesos de soldadura SMAW, ya que pueden presentar soldabilidad comprometida con el criterio de fisuración en frío. Se considera recomendable en estos aceros la utilización de aportaciones con alto contenido en Ni. Para el resto de los aceros, la aportación con menor contenido en Ni es aceptable, con el consiguiente ahorro en el coste del material de aporte.
- Es necesario adquirir un compromiso entre resistencia, ductilidad y soldabilidad en la fabricación de los aceros patinables, y en este sentido los aceros tipo C11 constituyen aceros en los que se observan buenos resultados en todos los aspectos mecánicos evaluados (dureza, límite elástico, resistencia a la tracción y porcentaje de alargamiento), así como adecuada soldabilidad.
- El proceso de corrosión atmosférica de la unión soldada se inicia en el rizado del propio cordón de soldadura (MA) y en la inmediata vecindad del cordón con la chapa de acero, por fenómenos de aireación diferencial, en tanto que la zona ZAT 1 permanece inalterada. El efecto de la unión soldada deja de sentirse en zonas alejadas del cordón, MB, donde el acero interacciona directamente con el medio atmosférico. Con el tiempo de exposición la corrosión afecta a toda la superficie de ensayo.

7. ALGUNAS SUGERENCIAS SOBRE INVESTIGACIONES FUTURAS

Los nuevos diseños de aceros patinables tratarán de superar las limitaciones que presentan los aceros patinables convencionales. Así, las principales líneas de actuación irán dirigidas a los siguientes objetivos: a) mayor resistencia a la corrosión atmosférica, b) acortar el tiempo para la formación de capas protectoras de herrumbre, y c) aplicación en ambientes severos (atmósferas industriales y marinas).

El diseño de nuevos aceros patinables no debería basarse únicamente en sus características de envejecimiento atmosférico (corrosión), sino que su composición deberá ser optimizada con relación a la resistencia mecánica, ductilidad y propiedades de fractura, facilidad de procesado y manufactura, coste y efectos adversos para la salud. Además será importante mejorar la capacidad de reciclado y evitar el uso de metales pesados.

En una revisión bibliográfica realizada recientemente [230] sobre nuevas composiciones de aceros patinables, a continuación se exponen aquellas aparecidas en la última década, en función de su campo de aplicación: atmósferas no marinas y atmósferas marinas.

Atmósferas no marinas

- W (1%)
- Ti- dopado
- Tierras raras (0,27%)
- Al (0,6-0,8%), Si (0,6-0,8%)
- N₂ (0,03%)
- Adición de B (0,0026%) o de Tierras raras (0,01-0,02%) al acero patinable convencional
- Aceros microaleados (Cu, Ni, Cr, Mo, etc.) de bajo o ultra bajo contenido en carbono

Atmósferas marinas

Es quizás la principal limitación actualmente existente en la aplicación de los aceros patinables convencionales. Una complicación adicional para el diseño de nuevos aceros

patinables para este tipo de atmósferas, reside en la falta de un conocimiento básico profundo de la corrosión del acero en este tipo de atmósferas, por ejemplo la formación de akaganeita (β -FeOOH), el incremento del tamaño de las partículas de herrumbre, la distribución de Cl⁻ en la capa de herrumbre, etc.

Según Kihira y col. [231] el diseño de aceros patinables en estos ambientes descansa en los siguientes puntos: adición de calcio, aumentar el contenido en níquel (aceros al níquel) y eliminación del cromo por sus propiedades acidificantes

-Ni (3%), Cu (0.4%), Ca (20 ppm)

- Ni (3%), Cu (0,4%)

En el extremo opuesto, Zhang y col. [232] han desarrollado los aceros al cromo

- Cu (0.3%), Cr (1,53%)

- Cr (0,4%), Tierras raras (0,4%)

Una gran mayoría de estas nuevas composiciones han sido desarrolladas por investigadores japoneses y chinos, principalmente a partir de ensayos de laboratorio. La experimentación en los diferentes tipos de atmósfera durante largos periodos de tiempo confirmará o no las buenas expectativas generadas a nivel de laboratorio.

Dado que los aceros patinables son un material estructural muy importante a nivel de construcción de estructuras complejas, sería de gran importancia avanzar en el conocimiento, tanto a nivel microscópico como macroscópico, de la unión soldada.

Los nuevos aceros patinables desarrollados deben soldarse bajo los criterios de buenas prácticas de soldadura, para asegurar las mismas propiedades mecánicas tanto en la soldadura como en el metal base, debiéndose aplicar los consumibles más adecuados en las condiciones específicas. No obstante, también hay factores ligados a la geometría de la pieza que deben ser considerados. Por tanto, realizar un estudio sobre dicha cuestión suscitaría un gran aporte en la temática de corrosión de uniones soldadas.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. W.H.J. Vernon, Trans. Faraday Soc. 23(1927) 162.
2. W.H.J. Vernon, Trans. Faraday Soc. 27(1931) 265.
3. W.H.J. Vernon, Trans. Faraday Soc. 29(1933) 325.
4. W.H.J. Vernon, Trans. Faraday Soc. 31(1935) 1678-1700.
5. G. Schikorr, Werkstoffe und Korrosion 14(1963) 69.
6. K. Barton, E. Beranek, y G.V. Akimov, Werkstoffe und Korrosion 10(1959)(6) 337.
7. E. Beranek y K. Barton, Werkstoffe und Korrosion 24(1973)(5) 372.
8. K. Barton y Z. Bartanova, Werkstoffe und Korrosion 20(1969) 216.
9. U.R. Evans y C.A.J. Taylor, Mechanism of atmospheric rusting, Corros. Sci. 12(1972)(3) 227-246.
10. B.J. Horton, The mechanism of rusting of low alloy steels in the atmosphere, Un published M.S. Thesis, Lehigh University (1957).
11. B.J. Horton, The composition, structure and growth of atmospheric rust on various steels, Un published M.S. Thesis, Lehigh University (1964).
12. B.J. Horton, The rusting of low alloy steels in the atmosphere, Regional Technical Meeting of American Iron and Steels Institute 11(1965)(1).
13. B.J. Horton, The rusting of low alloy steels Bethlehem steel publications 2385-A(1971) 13-16.
14. B.J. Horton, The rusting of low alloy steels in the atmosphere, in Pittsburgh Regional Technical Meeting, A. Pittsburgh, Editor. 1965.
15. U.R. Evans, Trans. Inst. Metal Finish 37(1960)(1).
16. U.R. Evans, Electrochemical mechanism of atmospheric rusting, Nature 206(1965) 980.
17. U.R. Evans, Mechanism of Rusting, Corros. Sci. 9(1969)(11) 813- 821.
18. M. Stratmann, K. Bohnenkamp, y H.J. Engell, An electrochemical study of phase transitions in rust layer, Corros. Sci. 23(1983)(9) 969-985.
19. M. Stratmann y J. Muller, The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates, Corrosion Science 36(1994)(2) 327-359.
20. M. Stratmann y H. Streckel, On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers I. Verification of the experimental technique, Corros. Sci. 30(1990)(6-7) 681-696.

21. M. Stratmann y H. Streckel, On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers II. Experimental results, *Corros. Sci.* 30(1990)(6-7) 697-714.
22. M. Stratmann, The atmospheric corrosión of iron and steels, *Metal Odeew* 16(1990)(1) 46-52.
23. M. Morcillo et al., Atmospheric corrosion of mild steel, *Rev. Metal. (Madrid, Spain)* 47(2011)(5) 426-444.
24. R.M. Cornell y V. Schwertmann, ed. Wiley-VCH, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, Vol. Weinheim, , 1991.
25. C. Arroyave y M. Morcillo, Atmospheric corrosion products in iron and steels, *Trends in Corros* 2(1997) 1-16.
26. J.E. Hiller, *Werkst. Korros* 17(1966) 943-951.
27. T. Misawa, The thermodynamic consideration for Fe-H₂O system at 25°C, *Corros. Sci.* 13(1973)(9) 659-676.
28. E. Almeida et al., Atmospheric corrosion of mild steel Part I - Rural and urban atmospheres, *Mater. Corros* 51(2000)(12) 859-864.
29. P. Keller, *Werkst. Korros* 20(1969) 102-108.
30. T. Misawa et al., The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels, *Corros. Sci.* 11(1971)(1) 35-48.
31. H. Schwarz, Über die Wirkung des magnetits beim atmosphärischen Rosten und beim Unterrosten von Anstrichen., *Werkst. Korros* 23(1972) 648-663.
32. A.K. Singh et al., Mössbauer and x-ray diffraction phase analysis of rusts from atmospheric test sites with different environments in Sweden, *Corros. Sci.* 25(1985)(10) 931-945.
33. R.A. Francis, *Proc. of the 10th Int. Congr. Met. Corros. Vol 1. Madras, India: Oxford and IBH Publishing Co.* November 28-30, 1987.
34. T. Misawa, K. Hashimoto, y S. Shimodaira, The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature, *Corros. Sci.* 14(1974)(2) 131-149.
35. L. Espada et al., *Proc. of the 10th Int. Congr. Met Corros. Vol. 1. Madras, India: Oxford and IBH Publishing Co.* 1987.
36. H. Baum et al., *Neue Hutte* 19(1974) 423-429.

37. R.A. Antunes, J. Costa, y D.L. Araujo, Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure, *Materials research* 6(2003)(3) 403-408.
38. D. de la Fuente et al., Long-term atmospheric corrosion of mild steel, *Corros. Sci.* 53(2011)(2) 604-617.
39. T. Misawa et al., The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel, *Corros. Sci.* 14(1974)(4) 279-289.
40. A. Raman y B. Kuban, Infrared Spectroscopic Analysis of Phase Transformation Processes in Rust Layers Formed on Weathering Steels in Bridge Spans, *Corros. Sci.* 44(1988)(7) 483-488.
41. M. Morcillo et al., in *Proc. of EUROCORR*. September 13-17, 2010: Moscow, Russia,.
42. A. Raman, S. Nasrazadani, y L. Sharma, Morphology of Rust Phases Formed on Weathering Steels in Various Laboratory Corrosion Tests, *Metallography* 22(1989)(1) 79-96.
43. A. Raman et al., *Prakt. Metallogr* 24(1987) 577-587.
44. A. Raman et al., *Prakt. Metallogr* 24(1987) 535-548.
45. A. Raman et al., *Corros. Sci.* 42(1986) 447-455.
46. A. Razvan y A. Raman, *Prakt. Metallogr* 23(1986) 223-236.
47. K.K. Sagoe-Crentsil y F.P. Glasser, Constitution of Green Rust and Its Significance to the Corrosion of Steel in Portland Cement, *Corros. Sci.* 49(1993)(6) 457-463.
48. K. Asami y M. Kikuchi, In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years, *Corros. Sci.* 45(2003)(11) 2671-2688.
49. G.B. Clark, G.K. Berukshtis, y Z.I. Ignatova, *Proc. of the 3rd Int. Congr*, Vol. Moscow, Rusia, 1969.
50. I. Suzuki, Y. Hisamatsu, y N. Masuko, Nature of Atmospheric Rust on Iron, *Journal of the Electrochemical Society* 127(1980)(10) 2210-2215.
51. H. Okada et al., The protective rust layer formed on low alloy steels in atmospheres corrosion. 4th International Congress on Metallic Corrosion. Amsterdam.1969.

52. T. Kamimura et al., Mössbauer spectroscopic study of rust formed on a weathering steel and a mild steel exposed for a long term in an industrial environment, *Mater. Trans.* 43(2002)(4) 694-703.
53. M. Yamashita et al., The Long Term Growth of the Protective Rust Layer Formed on Weathering Steel by Atmospheric Corrosion During a Quarter of a Century, *Corros. Sci.* 36(1994)(2) 283-299.
54. P. Dillmann, F. Mazaudier, y S. Hoerlé, Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion, *Corros. Sci.* 46(2004)(6) 1401-1429.
55. W.J. Patton, *Ciencia y técnica de la soldadura*, Vol. Urmo S.A. España, 1975.
56. T. Murata, Weathering Steel, in: R.W. Revie, Editor, *Uhlig's Corrosion Handbook*, J. Wiley & Sons. New York, 2000.
57. M.M. S. Feliu, *Corrosion y protección de los Metales en la Atmosfera*, Vol. Ed. Bellaterra Madrid, 1982.
58. ASTM, A-242, y A-242M-04, Standard specification for high- strength low-alloy structural steel, in American Society for Testing and Materials. 2007: Philadelphia.
59. ASTM, A709, y A709M, Standard specification for high - strength low- alloy structural steel, American Society for Testing and Materials. 2009: Philadelphia.
60. A-588 y A-588M, Standard specification for high- strength low alloy structural steel with 50 Ksi [345 Mpa] minimum yield point to 4-in. [100 mm] thick, American Society for Testing and Materials. [2005: Philadelphia.
61. C. Leygraf y T. Gradael, ed. John Wiley & Sons., *Atmospheric Corrosion*, Electrochemical Society Series, Vol. New York, 2000.
62. P. Albrecht y T.T. Hall, Atmospheric Corrosion resistance of structural steels, *Mater. Civil Eng.* 15(2003) 2-24.
63. F.B. Fletcher, *Corrosion of Weathering Steels*, ASM Handbook, Vol., 2005.
64. D.M. Buck, Cooper in steel- The influence on corrosion, *J. Ind. Eng. Chem.* 5(1913) 447-452.
65. D.M. Buck, Recent progress in corrosion resistance, *Iron Age* (1915) 1231-1239.
66. G. Smith, Steels fit for the countryside, *New Scientist* (1971) 211-213.

67. C.P. Larrabee y S.K. Coburn, First international congress on metallic corrosion. The atmospheric corrosion of steels as influenced by changes in chemical composition. Butterworths, London.1961.
68. W.K. Boyd, Corrosion of metals in the atmosphere, Metals and Ceramics Information Center, Columbus 77(1974).
69. A. Picasso, R. Romero, y A. Cuniberti, Identificación y caracterización de un acero y una fundición utilizados en la construcción de puentes ferroviarios a fines del siglo pasado., IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga (2000).
70. Material, Specification 531, Weathering fine grain structural steel, COR-TEN A, Thyssenkrupp Steel Europe (March, 2007).
71. Material, Specification 532, Weathering fine grain structural steel, COR- TEN B Thyssenkrupp Steel Europe (August, 2005).
72. A. Azizinamini, High -Performance Steels: New Horizon in Steel Bridge Construction, , Transportation Research Board (1998).
73. A.D. Wilson, Properties of recent production of A709 HPS 70W bridge steels, International Symposium on Steels for Fabricated Structures, ASM International (1999).
74. H.R. Copson, Long -Time Atmospheric Corrosion Test on Low-Alloy Steels, , Proceedings. ASTM, 60 (1960) 1-16.
75. J.W. Stewart, J.A. Charles, y E.R. Wallach, ed. M. Publishing., Iron–phosphorus–carbon system: Part 1 – Mechanical properties of low carbon iron–phosphorus alloys, Vol. 16 (3). 2000.
76. F.R. Morral, E. Jimeno, y P. Molera, Metalurgia general, Vol. Tomo II. Barcelona, 1985.
77. V. Raghavan, C-Fe-P (Carbon-Iron-Phosphorus). Journal of Phase Equilibria and Diffusion 25(2004)(6) 541-542.
78. R. Balasubramaniam, On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar, Corros. Sci. 42(2000)(12) 2103-2129.
79. R. Balasubramaniam y A.V. Ramesh Kumar, Characterization of Delhi iron pillar rust by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and Mössbauer spectroscopy, Corros. Sci. 42(2000)(12) 2085-2101.

80. R. Balasubramaniam y A.V. Ramesh Kumar, Corrosion resistance of the Dhar iron pillar, *Corros. Sci.* 45(2003)(11) 2451-2465.
81. C.P. Larrabee, Corrosion resistance of high-strength low-alloy steels on influenced by composition and environment, *Corros. Sci.* 9(1953) 259-271.
82. D. Fyfe, C.E.A. Shanahan, y L.L. Shreir, Atmospheric corrosion of Fe-Cu alloys and Cu-containing steels, *Corros. Sci.* 10(1970)(11) 817-830.
83. H.R. Copson, A Theory of the Mechanism of Rusting of Low Alloy Steels in the Atmosphere, *Proceedings-American Society for Testing and Materials* 45(1945) 554-580.
84. C. Carrius, Knowledge of the corrosion process of copper-bearing steels, *Zeitschrift für Metallkunde* 22(1930) 337.
85. N.D. Tomashov, ed. T.M. Company, *Atmospheric Corrosion of Metals*, Vol. New York, 1966.
86. M. Stratmann, K. Bohnenkamp, y T. Ramchandran, The influence of copper upon the atmospheric corrosion of iron, *Corros. Sci.* 27(1987)(9) 905-926.
87. T. Kamimura y M. Stratmann, The influence of chromium on the atmospheric corrosion of steel, *Corros. Sci.* 43(2001)(3) 429-447.
88. H. Schwitter y H. Bohni, Influence of accelerated weathering on the corrosion of low- alloy steels *J. Electrochem. Soc.* 127(1980)(1) 15-20.
89. M. Kimura et al., Control of $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ nano-network structures of rust for high atmospheric-corrosion resistance, *Corros. Sci.* 47(2005)(10) 2499-2509.
90. H. Baun y N. Huette, 19(1974) 423.
91. H. Kihira et al., ed. D.A. Shifler et al, Development of Weathering Steel for Coastal Atmosphere, in *Corrosion and Corrosion Control in Saltwater Environments*, D, Vol. The Electrochemical Society, Inc.: Pennington, 2000.
92. T. Mizoguchi et al., Magnetic property based characterization of rust on weathering steels, *Corros. Sci.* 47(2005)(10) 2477-2491.
93. X. Chen et al., Effect of Ni on the ion-selectivity of rust layer on low alloy steel, *Materials Letters* 61(2007)(19-20) 4050-4053.
94. R.J. Schmitt y W.P. Gallagher, unpainted high strength low alloy steels, *Materials Protection* 8(1969)(70).
95. I. Matsushima et al., *Corrosion Engineering* 23 (1974)177 and 5th International Congress on metallic Corrosion, Tokio (1972).

96. M. Morcillo et al., Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review, *Corros. Sci.* 77(2013) 6-24.
97. D.C. Cook, An active coating and new protection technology for weathering steel structures in chloride containing environments, NACE international:Nashville, Tennessee (USA). (2007).
98. I. Kage, K. Matsui, y F. Kawabata, Minimum Maintenance Steel Plates and Their Application Technologies for Bridge - Life Cycle Cost Reduction Technologies with Environmental Safeguards for Preserving Social Infrastructure Assets, in JFE TECHNICAL REPORT. 2005. p. 37-44.
99. D.C. Cook, Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments, *Corros. Sci.* 47(2005)(10) 2550-2570.
100. H. Kihira y M. Kimura, Advancements of Weathering Steel Technologies, *Japan Corrosion* 67(2011)(9).
101. Technical Report: Guideline for Design and Construction of Bridges by Weathering Steel, Kozai Club., Editor. 1993: Tokio., Japan.
102. Specification For Highway Bridges, in Japan Road Association. 2002: Tokio.
103. D.C. Cook, The Corrosion of High Performance Steel in Adverse Environments. 2004, ISIAME.
104. ISO 9223: Corrosion of Metals and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Classification, Geneva, International Organization for Standardization (1992).
105. H. Okada et al., Structure of the protective and decorative rust formed on low-alloy steels in the atmosphere, *Trans. ASM* 62(1969) 278.
106. H. Okada et al., *J. Iron Steel Institute Japan* 55(1969) 355.
107. H. Okada, Y. Hosoi, y H. Naito, Electrochemical reduction of thick rust layers formed on steel surface *Corrosion (NACE)* 26(1970)(10) 929-930.
108. I. Díaz, Corrosion Atmosférica de Aceros Patinables de Nueva Generación, in *Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica 2012*, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
109. H. Kihira, S. Ito, y T. Murata, The behavior of phosphorous during passivation of weathering steel by protective patina formation, *Corros. Sci.* 31(1990) 383-388.
110. T. Misawa, *Corros. Engineering Japan* 37(1988) 509.

111. D.C. Cook et al., The role of goethite in the formation of the protective corrosion layer on steels, *Hyperfine Interact.* 122(1999)(1) 59-70.
112. M. Yamashita et al., Nanostructure of protective rust layer on weathering steel exposed for 17 years examined by using Synchrotron radiation, 15th International Corrosion Congress, Granada (2002).
113. M. Yamashita et al., Structure and protective performance of atmospheric corrosion product of Fe-Cr alloy film analyzed by Mössbauer spectroscopy and with synchrotron radiation X-rays, *Corros. Sci.* 45(2003)(2) 381-394.
114. M. Kimura et al., Characterization of nanostructure of rust formed on weathering steels, 15th International Corrosion Congress, Granada 42(2002) 1534-1540.
115. L.L. Shreir, R.A. Jarman, y G.T. Burstein, ed. *Corrosión, Corrosión control*, 3ra edición, Vol. 2. Oxford, 1944.
116. K.A. Chandler, *Brit. Corros. J.* 5(1970) 24-32.
117. A.F. Bromley, M.B. Kilcullen, y J.F. Stanners, 5th European Congress of Corrosion, Paris (1973).
118. M. Pourbaix, CEBELCOR RT 160, Aug, (1969).
119. R.A. Legault, S. Mori, y H.P. Leckie, *Corrosion* 26(1970) 121-128.
120. A.W. Hassel et al., *Mater. Corros.* 59(2008) 175-180.
121. J. Wang, Z.Y. Wang, y W. Ke, *Mater. Chem. Phys.* 124(2010) 952-958.
122. E. Johansson y J. Gillman, ed. K. W.W , HH lawson. *ASTM STP 1239, Atmospheric Corrosion*, Vol. West Conshohocken, PA, 1955.
123. F.L. Laque, *Corrosion testing*, Proceeding of the ASTM 51, ASTM International, West Conshohocken, PA (1951) 495.
124. F.H. Haynie, J.W. Spence, y J.B. Upham, ed. S.K. Coburn, *Atmospheric factors affecting the corrosion of engineering metals*, ASTM STP 646, S.K. ASTM International,, Vol. West Conshohocken, PA, 1978. pp 30-47.
125. ISO 3231: Determination of resistance to humid atmospheres containing sulphur dioxide, ISO, Geneve (1993).
126. ISO 6988: Metallic and other non organic coatings- sulphur dioxide test with general condensation of moisture, ISO, Geneve, (1985).
127. P. Montoya et al., An study on accelerated corrosion testing of weathering steel, *Materials Chemistry and Physics* 142(2013)(1).

128. ASTM B117: Test method of salt spray (fog) testing, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2011).
129. R. Baboian, Corrosion test and standards: application and interpretation, ASTM MNL20, ASTM International, West Conshohocken, PA, 471, (1995).
130. S. Britton y R.M. Angles, *Mettallurgia* 44(1951) 185.
131. L.A. Roudabush, D.A. McCune, y H.E. Townsend, ed. H.a.K. Tellefsen, *Cyclic cabinet corrosion testing ASTM STP 1238*, Vol., 1995.
132. C.H. Simpson, C.J. Ray, y B.S. Skerry, *J. Protect. Coat. Linings* 8 28-36.
133. M. Pourbaix et al., *CEBELCOR RT 259*, Oct, (1980).
134. M. Pourbaix et al., Chapter 11: An electrochemical wet and dry method for atmospheric corrosion testing, *Atmospheric Corrosion*, W. H. Aylor, J. Wiley and Sons. New york, 1982. pp 167.
135. R Bolivar, A. Morales, y C. Arroyabe, Simulation of a long term atmospheric corrosion process on plain and weathering steels, *Rev. Metal Madrid Extra*.(2003) 265-269.
136. L.M. Ocampo, Influência Dos Elementos de Liga Na Corrosão de Aços Patináveis, in *Engenharia Metalúrgica e de Materiais*. 2005, Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro. p. 145.
137. L.M. Ocampo, I.C.P. Margarit, y C.O.R. Mattos, Velocidad de corrosión de aceros de baja aleación en varios tipos de ensayo: de campo y de laboratorio, in *International Workshop on Atmospheric Corrosion and Weatering Steel*. 2004: Cartagena de Indias.
138. K.F. Garcia et al., Rust formation in weathering and carbon steel exposed to chloride rich environments, in *International Workshop on Atmospheric Corrosion and Weatering Steel*. 2004: Cartagena de Indias.
139. W. Callister, ed. Reverte, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* Vol., 1996. pp 136-139.
140. A. Mayori, *Resistencia de Materiales Aplicada*, Primera edición., Vol. La Paz, Bolivia.
141. M.R. Gomez, ed. M.R. Gomez, *Soldadura de los Aceros, Aplicaciones*, Vol. Madrid, 1986.
142. V. Goel, W. Liao, y K.S. Lee., A shielded metal arc welding expert system., *Computers in Industry* 21(1993) 121-129.

143. Soldanet. Soluciones para procesos de soldadura y corte industrial. www.soldanet.com.ar. 2010 [cited.
144. J.F. Lancaster, ed. Tecnos., Tratado de Soldadura, Vol. Madrid, 1972.
145. M.A.P. Cargua y L.M.P. Rea, Influencia de la Utilización de Insertos de Varilla Corrugada Sobre las Soldaduras de Perfil Estructural, Escuela de Ingeniería Mecánica 2010, Escuela Superior Politecnica de Chimborazo: Riobamba-Ecuador.
146. K.H.J. Buschow et al., ed. E. Science, Welding Encyclopedia of Materials Science and Technology, Vol., 2003. p 1-9
147. M.H. Avazkonandeh-Gharavol, M. Haddad-Sabzevar, y A. Haerian, Effect of copper content on the microstructure and mechanical properties of multipass MMA, low alloy steel weld metal deposits, Materials & Design 30(2009)(6) 1902-1912.
148. S. Feliu y M. Morcillo, Corrosión y Protección, 9(1978)(3) 11-12.
149. J.A. Gonzales, Corrosión en Soldaduras, in: J.A. Gonzales Fernandez, Editor, Teoria y Practica en la lucha contra la corrosión, CSIC. Madrid, 1984.
150. E. Asta, Soldadura de aceros Cr-Mo para altas temperaturas, ESAB-CONARCO XXVII(2006)(125) 18-21.
151. M. Es-Souni, P.A. Beaven, y G.M. Evans, Microstructure of copper-bearing C-Mn weld metal: As-welded and stress-relieved states, Mater. Sci. Eng. 130(1990)(2) 173-184.
152. L.S. Want W, Alloying and microstructural management in developing SMAW Electrodes for HSLA-100 Steel, Welding Research 78(2002) 132s-45s.
153. Z. Zhang, and Farrar, R. A., Influence of Mn and Ni on the microstructure and toughness of C-Mn-Ni weld metals, Welding Journal 76(1997)(5) 183s -190s.
154. S.D. Bhole et al., Effect of nickel and molybdenum additions on weld metal toughness in a submerged arc welded HSLA line-pipe steel, Journal of Materials Processing Technology 173(2006)(1) 92-100.
155. Pictorial Surface Preparation Standards for Painting Steel Structures, in SIS 055900, SSPC, S.S.p. Council., Editor. 1967.
156. D.P. Doyle y H.P. Godard, A Rapid Method for Determining The Corrosivity Of The Atmosphere At Any Location., Nature 200(1963)(4912) 1167-1168.

157. J. Genesca y C. Rodriguez, Calibracion de la Agresividad de la Atmósfera del Suroeste de la Ciudad de Mexico, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 8(1992)(2) 81-90.
158. M. Morcillo, Análisis de la corrosividad atmosférica en España mediante probetas "Alambres sobre tornillo", *Rev. Metal. (Madrid, Spain)* 13(1977)(4) 212-222.
159. ISO 8407: Metals and alloys – procedures for removal of corrosion products from corrosion test specimens, International Organization for Standardization (1985).
160. ISO 9226: Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres- Determination of rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity, International Organization for Standardization (1991).
161. ISO 9225: Corrosion of metals and alloys- Corrosivity of atmospheres - Measurements of pollution, International Organization for Standardization (1992).
162. G. R. Carmichael, Report on Passive Samplers for Atmospheric Chemistry Measurements and their Role in Gaw, World Meteorological Organization: Geneve (1997).
163. Air Quality Monitoring - diffusive & passive sampling <http://www.diffusivesampling.ivl.se/>. July 3th 2011 [cited.
164. Lagoplast. <http://www.lagoplast.es/Lagoplast/prototipos.html>. 2010 [cited.
165. J.M. Guilermany et al., Oxidation and wear behaviour of the high velocity thermal spray coatings for the municipal solid waste incinerator, *Rev, Metal Madrid* 44(2008)(4).
166. J.R. Gancedo, Espectroscopía Mössbauer, *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid., 2000. pp 547-560.
167. P. Gülich, R. Link, y A. Trautwein, ed. Springer-Verlag., *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Vol. New York, 1978.
168. J.G. Stevens y M.J. Ruiz, ed. P.J. Elving, *Mössbauer Spectroscopy*, en *Treatise on analytical chemistry. Part I, Theory and Practice*, Vol. John wiley & sons New York, 1983.
169. J.F. Marco, Estudio de la corrosión de aceros autopasivables mediante espectroscopía Mössbauer y otras técnicas de análisis superficial, in

- Departamento de Física aplicada. 1989, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid.
170. E. Murad y J.H. Johnston, Iron Oxides and Oxyhydroxides, Vol. G. J. Long New York, 1978.
171. F. Aguillo, Espectroscopía Raman, Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2000. pp 562-572.
172. R.S. Das y Y.K. Agrawal, Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications, *Vibrational Spectroscopy* 57(2011)(2) 163-176.
173. D.L.A. de Faria, S. Venâncio Silva, y M.T. de Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *J. Raman Spectrosc.* 28(1997)(11) 873-878.
174. A.I. Demoulin et al., The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46- and 260-year-old buildings, *Corros. Sci.* 52(2010)(10) 3168-3179.
175. D. Neff et al., Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study, *J. Raman Spectrosc.* 37(2006)(10) 1228-1237.
176. M. Stratmann et al., The scanning Kelvin probe; a new technique for the in situ analysis of the delamination of organic coatings, *Progress in Organic Coatings* 27(1996)(1-4) 261-267.
177. W. Furbeth y M. Stratmann, The delamination of polymeric coatings from electrogalvanised steel - a mechanistic approach.: Part 1: delamination from a defect with intact zinc layer, *Corros. Sci.* 43(2001)(2) 207-227.
178. A. Leng, H. Streckel, y M. Stratmann, The delamination of polymeric coatings from steel. Part 2: First stage of delamination, effect of type and concentration of cations on delamination, chemical analysis of the interface, *Corrosion Science* 41(1998)(3) 579-597.
179. ISO 643:2003. Acero. Determinación micrográfica del tamaño de grano aparente, (2003).
180. H. Granjan, ed. Eyrolles, Bases Metalúrgicas de la Soldadura, Vol. Paris, 1989.
181. AENOR, Materiales Metálicos. Ensayo de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente.(ISO 6892-1:2009), (2010).

182. AENOR, Materiales Metalicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1. Metodo de Ensayo (ISO 6507-1:2005), (2005).
183. W. Rasband. ImageJ <http://rsbweb.nih.gov/ij/docs/intro.html>. 2013 [cited.
184. N. Yurioka, Weldability of Modern High Strength Steels 1st U.S-Japan Symp. Advances in welding metallurgy (1990) 79-100.
185. Zalazar. M, Soldabilidad de los aceros, www.soldadura.org.ar. (2009).
186. K. Bohnenkamp, G. Burgmann, y W. Schwenk, Investigations of atmospheric corrosion of plain carbon and low-alloy steels in industry, country and sea air, Stahl Eisen 93(1973) 1054-1060.
187. S. Feliu y M. Morcillo, ed. B. S.A., Corrosion y Proteccion de los Metales en la Atmosféra, Vol. España, 1982.
188. M. Morcillo et al., ed. M. Morcillo, et al., Corrosion y Proteccion de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica. parte I: Mapas de Iberoamérica de Corrosividad Atmosférica (proyecto MICAT, XV.1/CYTED), Vol. Madrid, 1998.
189. H.R. Ambler y A.A.J. Bain, J. Appl. Chem 5(1955) 437.
190. M. Morcillo et al., Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site, Corros. Sci. 42(2000)(1) 91-104.
191. J. Lozano, Pendiente de publicación. 2013, Universidad de Coruña.
192. C.P. Larrabee. Proc. ASTM, Vol 54. West conshohocken.1954.
193. E. Castañeda, Estudio Sobre la Influencia del Cromo en la Velocidad de Corrosion de los Aceros Patinables, in Facultad de Minas. 2009, Universidad Nacional de Colombia: Medellin.
194. A. Usami, H. Kihira, y T. Kusonoki, “3%-Ni weathering steel plate for uncoated bridges at high airborne salt environment”, Nippon Steel technical Report 87(2003).
195. M. Pourbaix, The linear bilogarithmic law for atmospheric corrosion, in: W. Ailor, Editor, Atmospheric Corrosion, Jhon Wiley & Sons. New York, 1982.
196. R.H. McCuen, P. Albrecht, y J.G. Cheng, A New Approach to Power-Model regression of Corrosion Penetration data, in: V. Chaker, Editor, Corrosion Form and control for Infrastructure, ASTM STP 1137, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, 1992.

197. D. Klinesmith, R.H. McCuen, y P. Albrecht, Effect of Enviromental Conditions on Corrosion Rates, *Journal of Materials in Civil Enginnering* 19(2007)(2) 121-129.
198. ASTM G101-04, Standar guide for estimating the atmospheric corrosion resistance of low- allow steels, American Society for Testing and Materials. 2004: Philadelphia.
199. M. Morcillo, J. Simancas, y S. Feliu, Long-Term atmospheric corrosion in Spain: resuls after 13 to 16 years of exposure and comparison with worldwide data, in: W.W. Kirk yH.H. Lawson, Editors, *Atmospheric Corrosion*, ASTM STP 1239, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, 1995.
200. J. Satake y M. T., Various factors affecting atmospheric corrosion of steels, 5th international Congress on metallic Corrosion, Tokio (1972) 744-749.
201. D. Knotkova, J. Vlckova, y J. Honzak, Atmospheric corrosion of weathering steels, in: S.W.J. Dean yE.C. Rhea, Editors, *Atmospheric Corrosion of Metals*, ASTM STP 767, American Society for Testing and Materials, 1982. pp 7-44.
202. UN/ECE International Cooperative Programme on Effects on Material including Historic and Cultural Monuments, Report n.22:Corrosion attack on wetahering steel, zinc and aluminium. Evaluation after 8 years of exposure, SVUOM. Prague.1998.
203. I. Díaz et al., Some clarifications regarding literature on atmospheric corrosion of weathering steels, *Int. J. Corros.* 2012(2012) 9.
204. M. Yamashita et al., Structure of protective rust layers formed on weathering steels by long-term exposure in the industrial atmospheres of Japan and North America, *ISIJ International* 38(1998)(3) 285-290.
205. J.A. Jaén et al., Caracterización de la pátina protectora del acero patinable ASTM A709 HPS 70W del puente centenario, *Tecnociencia* 13(2011)(2) 81-99.
206. H. Leidheiser Jr y S. Music, The atmospheric corrosion of iron as studied by Mössbauer spectroscopy, *Corros. Sci.* 22(1982)(12) 1089-1096.
207. J.G. Castaño et al., Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia, *Corros. Sci.* 52(2010)(1) 216-223.
208. P.E. Lippens et al., Influence of Cu and Ni on the morphology and composition of the rust layer of steels exposed to industrial environment, *ICAME 2005*, Springer Berlin Heidelberg, 2007.

209. H. Leidheiser Jr y I. Czako-Nagy, A Mössbauer spectroscopic study of rust formed during simulated atmospheric corrosion, *Corros. Sci.* 24(1984)(7) 569-577.
210. L. Mazzetti y P.J. Thistlethwaite, Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite, *J. Raman Spectrosc.* 33(2002)(2) 104-111.
211. J. Monnier et al., A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral. Phase characterisation and localisation by various microprobes techniques, *Corros. Sci.* 52(2010)(3) 695-710.
212. J.F. Marco et al., Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island, *Corros. Sci.* 42(2000)(4) 753-771.
213. H. Antony et al., Electrochemical study of indoor atmospheric corrosion layers formed on ancient iron artefacts, *Electrochimica Acta* 52(2007)(27) 7754-7759.
214. E. Burger et al., Use of the gold markers method to predict the mechanisms of iron atmospheric corrosion, *Corros. Sci.* 53(2011)(6) 2122-2130.
215. T. Kamimura et al., Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments, *Corros. Sci.* 48(2006)(9) 2799-2812.
216. F. Mi et al., Industrial Atmospheric Corrosion Resistance of P-RE Weathering Steel, *J. Iron Steel Res. Int.* 18(2011)(6) 67-73.
217. Q.X. Li et al., Characterization of the rust formed on weathering steel exposed to Qinghai salt lake atmosphere, *Corros. Sci.* 50(2008)(2) 365-371.
218. T. Nishimura et al., Electrochemical Behavior of Rust Formed on Carbon Steel in a Wet/Dry Environment Containing Chloride Ions, *Corrosion* 56(2000)(9) 935-941.
219. T. Kamimura et al., Influence of cations and anions on the formation of B-FeOOH, *Corros. Sci.* 47(2005)(10) 2531-2542.
220. I. Díaz et al., Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity, *Corros.Sci.* 76(2013) 348-360.
221. T. Misawa et al., *Journal of the Iron and Steel* 79(1993)(1) 69.
222. M. Yamashita et al., Compositional gradient and ion selectivity in Cr-substituted goethite consisting the final stable protective rust layer on a weathering steel, 13th ICC, paper 020. 1996: Melbourne, Australia.

223. S. Hara et al., Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge, *Corros. Sci.* 49(2007)(3) 1131-1142.
224. T. Kamimura et al., Correlation between Corrosion Rate and Composition of Crystalline Corrosion Products Formed on Weathering Steels., *Journal of the Japan Institute of Metals* 65(2001)(10) 922-928.
225. Y. Qian et al., Influence of alloyed chromium on the atmospheric corrosion resistance of weathering steels, *Corros. Sci.* 74(2013) 424-429.
226. S.R. Francia, Introducción a los Aceros Especiales. Curso seleccion de aceros especiales. , Universidad Nacional Mayor de San Marcos .Aceros Bohler del Peru S.A.
227. A. García et al., Influencia del carbono y el cromo en el comportamiento tribológico de aleaciones férreas, *Rev. Metal Vol Extr.*(2005) 493-497.
228. www.oerlikon-welding.com. Oerlikon, Soldadura S.A. 2012 [cited.
229. ASM. Handbook, ed. M. Handbook, Metallography and Microstructures, Vol. 9. 1992.
230. M. Morcillo et al., Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review, Enviado a *Corros. Sci.* para su publicación (2013).
231. H. Kihira et al., Creation of alloy desing concept fot anti air-born salinity weathering steels, *Zairyo-to-kankyo* 49(2000) 30-40.
232. Q. Zhang et al., Characterization of rust layer formed on low alloy steel exposed in marine atmosphere, *J. Mater. Sci. Technol.* 18(2002) 455-458.
233. M. Morcillo y S. Feliu, ed. M. Morcillo yS. Feliu, Mapas de España de Corrosividad Atmosférica, Vol. Madrid, 1993.
234. D.P. Doyle y T.E. Wright, ed. W.H. Ailor, Rapid Methods for Determining Atmospheric Corrosivity and Corrosion Resistance, Vol. New York, 1982.
235. M. Morcillo et al., Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site, *Corrosion Science* 42(2000)(1) 91-104.



9. ANEXOS

Anexo A.

CARACTERIZACIÓN DE LAS ESTACIONES DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

A.1. Evaluación de las categorías de corrosividad

En este apartado se expone información acerca de las condiciones ambientales a las que han estado expuestas los aceros patinables en las cinco estaciones de ensayo de corrosión atmosférica descritas en el apartado 3.3.1. Se exponen también los estudios realizados sobre la variación de la concentración de cloruros en las estaciones marinas a lo largo de los dos primeros años de exposición.

La Tabla AI muestra los datos ambientales, así como la clasificación de corrosividad atmosférica a partir de datos medioambientales, según ISO 9223 [104].

Los datos ambientales se refieren a T (temperatura media anual, °C), HR (humedad relativa media anual, %), TDH (tiempo de humectación, número de horas en que la HR > 80% y T > 0°C, expresado como fracción anual), SO₂ (velocidad de depósito de SO₂ atmosférico, mg SO₂/ m².día), y Cl⁻ (velocidad de depósito de Cl⁻ atmosférico, mg Cl⁻/ m².día).

Tabla AI. Datos ambientales de las estaciones de ensayo de corrosión atmosférica utilizadas en esta investigación [108].

AMBIENTE	UBICACIÓN	Denominación	DATOS AMBIENTALES ^[a]					CATEGORIA DE LA CORROSIVIDAD ATMOSFERICA SEGÚN ISO 9223 [104] (Tabla AII A AIV)		
			T (°C)	HR (%)	TDH (%)	SO ₂ (mg/m ² .día)	Cl ⁻ (mg/m ² .día)	SO ₂	Cl ⁻	TDH
Rural	El Pardo (Madrid), Confederación Hidrográfica del Tajo	P	15,3	69	36	0,28	2,7	P ₀	S ₀	τ ₄
Urbano	Madrid, CENIM/CSIC	C	14,2	63	28	0,8	3,0	P ₀	S ₁	τ ₄
Industrial	Avilés (Asturias), Centro de Desarrollo Tecnológico Arcelor Mittal	A	14,5	78	46	4,64	7,0	P ₀	S ₁	τ ₄
	Kopisty (Rep. Checa) Instituto Nacional de Investigación para la Protección de Materiales (SVUOM)	K	8,9	73	45	14,2	-	P ₁	-	τ ₄
Marino	Parque Eólico Cabo Vilano (La Coruña),	CVI	14,4	76	40	0,66	29,1(1 ^{er} año)	P ₀	S ₁	τ ₄
		CV2	14,3	76	40	0,92	11,6 (2 ^{do} año) ^[b] 73,9(1 ^{er} año) 68,9(2 ^{do} año) ^[b]	P ₀	S ₂	τ ₄

[a] Datos ambientales reportados por I. Díaz [108]. [b] Datos ambientales obtenidos durante la realización de esta tesis doctoral

De acuerdo a los datos expuestos en la Tabla AI podemos establecer una categorización de las atmósferas en cuanto a los factores contaminantes (SO_2 , Cl^- y TDH) de acuerdo a la norma ISO 9223 (Tablas AII-AIV), y que se expone en la Tabla AV.

Tabla AII. Categorías de corrosividad de las atmósferas según ISO 9223 [104]

Categoría	Corrosividad
C_1	<i>Muy baja</i>
C_2	<i>Baja</i>
C_3	<i>Media</i>
C_4	<i>Alta</i>
C_5	<i>Muy alta</i>

Tabla AIII. Categorías de las atmósferas en cuanto a tiempo de humectación (TDH) y contaminación por dióxido de azufre y cloruros, según ISO 9223 [104].

Categoría	Tiempo de humectación (TDH) horas/año	Contenido en SO_2, $\text{mg SO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{día}$	Contenido en cloruros, $\text{mg Cl}^-/\text{m}^2 \cdot \text{día}$
1	$< 10 (\tau_1)$	$\leq 10 (P_0)$	$\leq 3 (S_0)$
2	10-250 (τ_2)	10-35 (P_1)	3-60 (S_1)
3	250-2500 (τ_3)	35-80 (P_2)	60-300 (S_2)
4	2500-5500 (τ_4)	80-200 (P_3)	300-1500 (S_3)
5	$> 5500 (\tau_5)$		

Tabla AIV. Estimación de la categoría de corrosividad de una atmósfera a partir de datos ambientales (Tabla AIII), según ISO 9223 [104].

	TDH, <10h/año mg Cl/ m ² . día			TDH, 10-250h/año mg Cl/ m ² . día			TDH, 250-2500h/año mg Cl/ m ² . día			TDH, 2500-5500h/año mg Cl/ m ² . día			TDH, >5500h/año mg Cl/ m ² . día		
	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500
Acero al carbono															
<35 mg SO ₂ /m ² . día	C1	C1	C1-C2	C1	C2	C3-C4	C2-C3	C3-C4	C4	C3	C4	C5	C4	C5	C5
35-80 mg SO ₂ /m ² . día	C1	C1	C1-C2	C1-C2	C3-C4	C3-C4	C3-C4	C3-C4	C4-C5	C4	C4	C5	C5	C5	C5
80-200 mg SO ₂ /m ² . día	C1-C2	C1-C2	C2	C2	C3	C4	C4	C4-C5	C5	C5	C5	C5	C5	C5	C5
Zinc y cobre															
<35 mg SO ₂ /m ² . día	C1	C1	C1	C1	C1-C2	C3	C3	C3	C3-C4	C3	C4	C5	C4	C5	C5
35-80 mg SO ₂ /m ² . día	C1	C1	C1-C2	C1-C2	C2	C3	C3	C3-C4	C4	C3-C4	C4	C5	C5	C5	C5
80-200 mg SO ₂ /m ² . día	C1	C1-C2	C2	C2	C3	C3-C4	C3	C3-C4	C4	C4-C5	C5	C5	C5	C5	C5
Aluminio															
<35 mg SO ₂ /m ² . día	C1	C2	C2	C2-C3	C2-C3	C4	C3	C3-C4	C4	C3	C3-C4	C5	C4-C5	C5	C5
35-80 mg SO ₂ /m ² . día	C1	C2	C2-C3	C3-C4	C3-C4	C4	C3	C4	C4-C5	C3-C4	C4	C5	C4-C5	C5	C5
80-200 mg SO ₂ /m ² . día	C1	C2-C3	C3	C4	C4	C4	C3-C4	C4-C5	C5	C4-C5	C5	C5	C5	C5	C5

Tabla AV. Categorías de la atmósfera de acuerdo a las velocidades de depósito de contaminantes presentes como SO₂ y Cl⁻ (mg/m².día) según ISO 9223 [104].

Ambientes	Categoría para SO ₂ (mg/m ² .día)	Categoría para Cl ⁻ (mg/m ² .día)	TDH (horas/año)	Categoría de Corrosividad			
				Acero al Carbono	Zinc	Cobre	Aluminio
<i>Rural</i> (P)	P_0	S_0	τ_4	C3	C3	C3	C3
<i>Urbano</i> (C)	P_0	S_1	τ_4	C3	C3	C3	C3
<i>Industrial</i> (A)	P_0	S_1	τ_4	C3	C3	C3	C3
<i>Marino Suave</i> (CV1)	P_0	S_1	τ_4	C3	C3	C3	C3
<i>Marino Severo</i> (CV2)	P_0	S_2	τ_4	C4	C4	C4	C3- C4

Otra forma de evaluar la categoría de corrosividad de la atmósfera es a partir de las velocidades de corrosión de metales de referencia: acero al carbono (Fe), zinc (Zn), cobre (Cu), expresándose el ataque en $\mu\text{m/año}$, y aluminio (Al) expresado en $\text{g/m}^2\text{.año}$. En la Tabla AVI se exponen las distintas categorías según ISO 9223.

Tabla AVI. Estimación de la categoría de corrosividad de una atmósfera a partir del dato de corrosión del primer año de exposición, según ISO 9223 [104].

Categoría de corrosividad	Unidades	Acero	Zinc	Cobre	Aluminio
C1	$\text{g/m}^2\text{.año}$	≤ 10	$\leq 0,7$	$\leq 0,9$	Despreciable
	$\mu\text{m/año}$	$\leq 1,3$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	-
C2	$\text{g/m}^2\text{.año}$	10-200	0,7-5	0,9-5	$\leq 0,6$
	$\mu\text{m/año}$	1,3-2,5	0,1-0,7	0,1-0,6	-
C3	$\text{g/m}^2\text{.año}$	200-400	5-15	5-12	0,6-2
	$\mu\text{m/año}$	25-50	0,7-2,1	0,6-1,3	-
C4	$\text{g/m}^2\text{.año}$	400-650	15-30	12-25	2-5
	$\mu\text{m/año}$	50-80	2,1-4,2	1,3-2,8	-
C5	$\text{g/m}^2\text{.año}$	650-1500	30-60	25-50	5-10
	$\mu\text{m/año}$	80-200	4,2-8,4	2,8-5,6	-

En la Tabla AVII se exponen las categorías de corrosividad de la atmósfera en función de las velocidades de corrosión experimentadas por las probetas de metales de referencia en el primer año de exposición.

Tabla AVII. Categorías de corrosividad de la atmósfera en función de la velocidad de corrosión al cabo del primer año de exposición de las probetas de metales de referencia, según ISO 9223 [104].

Ambiente	Acero al carbono, ($\mu\text{m/año}$)	Zinc ($\mu\text{m/año}$)	Cobre ($\mu\text{m/año}$)
<i>Rural (P)</i>	5,35 (C_2)	1,16 (C_3)	1,70 (C_4)
<i>Urbano (C)</i>	7,38 (C_2)	1,08 (C_3)	0,83 (C_3)
<i>Industrial (A)</i>	27,37 (C_3)	2,28 (C_4)	3,29 (C_5)
<i>Marino (CV1)</i>	34,42 (C_3)	1,92 (C_3)	3,72 (C_5)
<i>Marino (CV2)</i>	63,40 (C_4)	3,21 (C_4)	3,83 (C_5)

En base a estos dos métodos que la ISO 9223 establece para evaluar la corrosividad de un atmósfera, se ha confeccionado la Tabla AVIII, únicamente para el material acero al carbono que es de interés para nuestra investigación.

Tabla AVIII. Categorías de corrosividad de las distintas atmósferas para el acero al carbono según ISO 9223 [104].

Atmósfera	Acero al carbono
<i>Rural (P)</i>	C2 (Baja)- C3 (Media)
<i>Urbano (C)</i>	C2 (Baja)- C3 (Media)
<i>Industrial (A)</i>	C3 (Media)
<i>Marino (CV1)</i>	C3 (Media)
<i>Marino (CV2)</i>	C4 (Alta)

A.2. Evolución de la velocidad de corrosión de los metales de referencia

La Tabla AIX recoge los datos de velocidad de corrosión asociados a cada tipo de material expuesto durante 1, 2 y 3 años en cada estación atmosférica, para así obtener información de la evolución de la corrosión con el tiempo de exposición.

Tabla A IX. Datos de velocidades de corrosión a 1, 2 y 3 años de exposición para los cuatro metales de referencia en las diferentes estaciones atmosféricas.

Estación	Acero al carbono (Fe) ($\mu\text{m/año}$)			Zinc (Zn) ($\mu\text{m/año}$)			Cobre (Cu) ($\mu\text{m/año}$)			Aluminio (Al) ($\text{g/m}^2\text{año}$)		
	1 ^{er}	2 ^{do}	3 ^{er}	1 ^{er}	2 ^{do}	3 ^{er}	1 ^{er}	2 ^{do}	3 ^{er}	1 ^{er}	2 ^{do}	3 ^{er}
	año	año	año	año	año	año	año	año	año	año	año	año
Rural (P)	5,35	4,19	2,83	1,16	0,54	0,45	1,70	0,74	0,54	-	0,08	0.006
Urbana (C)	7,38	5,93	4,98	1,08	0,54	0,41	0,83	0,39	0,32	-	0,11	0.002
Industrial (A)	27,37	19,89	14,65	2,28	0,90	0,67	3,29	0,69	0,58	-	0,14	0.087
Marino (CV1)	34,42	22,69	-	1,92	1,24	1,14	3,72	1,19	0,78	-	0,16	0.073
Marino (CV2)	63,40	*46,71	-	3,21	1,91	-	3,83	1,63	-	-	0,12	-

- datos no disponibles, *valor aproximado, puesto que la probeta presentaba alto grado de corrosión (perforaciones, ataque en borde, etc.).

Respecto al acero al carbono se observa claramente una disminución progresiva de la velocidad de corrosión con el tiempo en todos los ambientes, destacando una menor velocidad de corrosión en los ambientes rural y urbano debido a que son ambientes poco contaminados que dan lugar a procesos de corrosión muy lentos. En los ambientes industrial de Avilés y marino de Cabo Vilano 1 y 2 se presentan velocidades de corrosión mayores, debido al efecto que tiene la contaminación del ambiente, sulfatos y cloruros principalmente, en el ataque de la superficie del material. Lastimosamente no se dispone de ningún dato a 3 años de exposición para la estación marina de Cabo Vilano 2, debido a que esta estación sufrió actos vandálicos produciéndose el robo de la estación de ensayo.

La Figura AI muestra el aspecto superficial de las probetas de acero al carbono expuestas en cada ambiente. A través de una inspección visual, la herrumbre formada en los ambientes rural, urbano e industrial presentaba una textura lisa, en tanto que en las atmósferas marinas de Cabo Vilano 1 y 2 las texturas son más rugosas, especialmente en la atmósfera de Cabo Vilano 2 a partir de dos años de exposición.

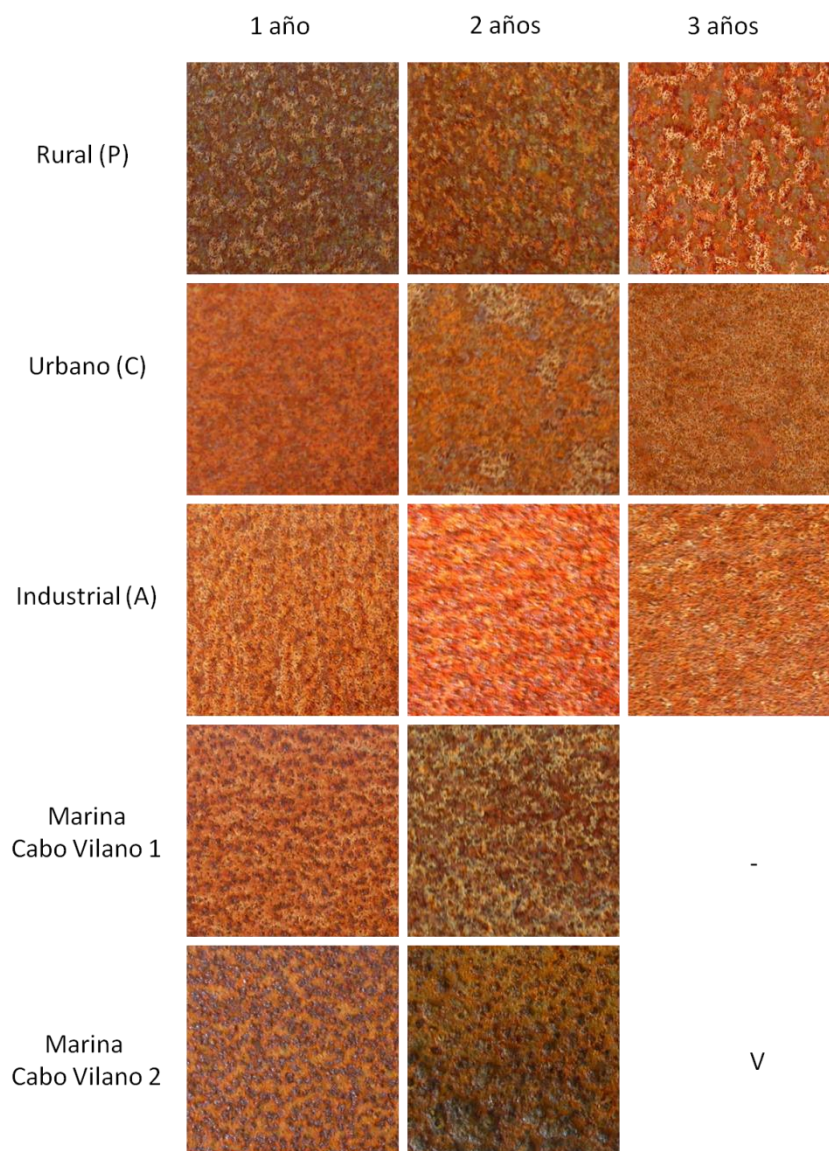


Figura AI. Aspecto superficial de las probetas de acero al carbono expuestas en las diferentes estaciones de ensayo a 1, 2 y 3 años de exposición. - Dato no disponible, V- desaparecida por vandalismo.

Para el zinc, hay una reducción de la velocidad de corrosión después de un año de exposición, manteniéndose prácticamente casi constante entre el segundo y tercer año. La Figura AII muestra la apariencia de las superficies de zinc expuestas durante 1, 2 y 3 años de ensayo en los diferentes ambientes.

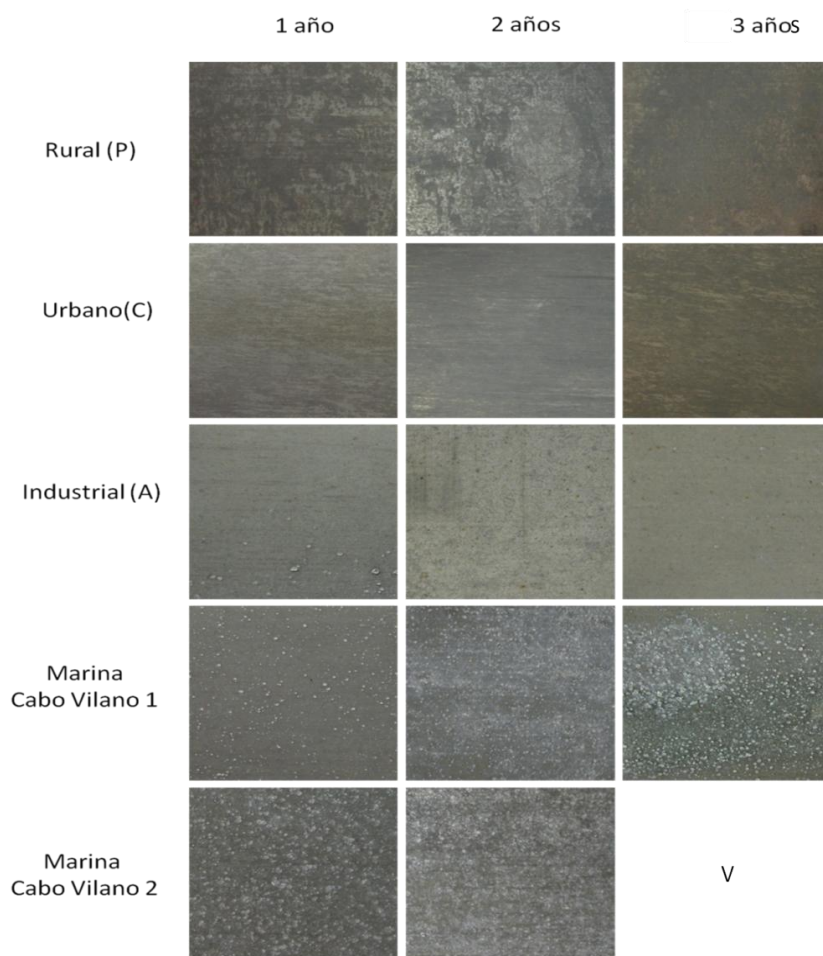


Figura AII. Apariencia de las superficies de zinc para los diferentes ambientes a 1, 2, y 3 años de exposición. V- desaparecida por vandalismo.

Se observa claramente que en el ambiente rural este metal prácticamente no se corroe, presentando una coloración y textura uniforme. La apariencia superficial de las probetas expuestas en el ambiente rural es muy similar a las expuestas en el ambiente urbano, incluso en el ambiente industrial aún notamos una coloración muy uniforme. Sin embargo, en el ambiente marino de Cabo Vilano 1 y 2 se observa un mayor ataque y productos de corrosión de color blanquecino.

Es conocido que en ausencia de contaminantes atmosféricos, como cloruros y sulfatos (atmósferas clasificadas según ISO 9223 como S_0P_0) la corrosividad atmosférica para el zinc depende de factores meteorológicos (humedad, temperatura, lluvia, etc.) y existencia de partículas sólidas. Algunas investigaciones establecen que en las atmósferas con muy bajos niveles de contaminación (atmósferas rural y urbana) la superficie del zinc permanece prácticamente libre de ataque aun después de prolongados

períodos de exposición a la intemperie. En ambientes industriales y marinos, en cambio, se observan tasas de velocidad de corrosión relativamente altas, cuyos valores tienen relación directa con la presencia en el ambiente de sulfatos y cloruros respectivamente [188].

Para el cobre la velocidad de corrosión durante el primer año es alta, dando lugar a películas delgadas de distintos óxidos. Para el segundo y tercer año de exposición la velocidad de corrosión decrece, manteniéndose prácticamente constante.

La apariencia y coloración de las patinas formadas durante los 1, 2 y 3 años de ensayo en las diferentes atmósferas la observamos en la Figura AIII.

En el ambiente rural se observa una coloración un tanto oscura. Investigaciones realizadas establecen que en este oscurecimiento debe jugar un papel importante, además de los productos de corrosión formados, el depósito de partículas sedimentables de la atmósfera, que quedan retenidas en la superficie rugosa de la cuprita (Cu_2O) formada sobre la superficie del metal [188].

En el ambiente urbano observamos tonalidades marrón-rojizas que se van oscureciendo conforme avanza el tiempo de exposición, e igualmente lo observamos en el ambiente industrial donde al cabo de aproximadamente 3 años la superficie está cubierta de productos de coloración verde (cloruros básicos de cobre).

En el ambiente marino de Cabo Vilano la coloración de las patinas formadas en el primer año de exposición es rojiza, tendiendo igualmente a oscurecerse y a formarse cloruros básicos de cobre (color verde) conforme avanza el tiempo de exposición. En el ambiente marino de Cabo Vilano 2 dicha coloración se observa ya desde el primer año de exposición, debido a que la salinidad atmosférica en esa estación, y por ende su corrosividad, es mucho mayor con respecto a la estación de Cabo Vilano 1, y por tanto hay una creciente formación de cloruros básicos de cobre.

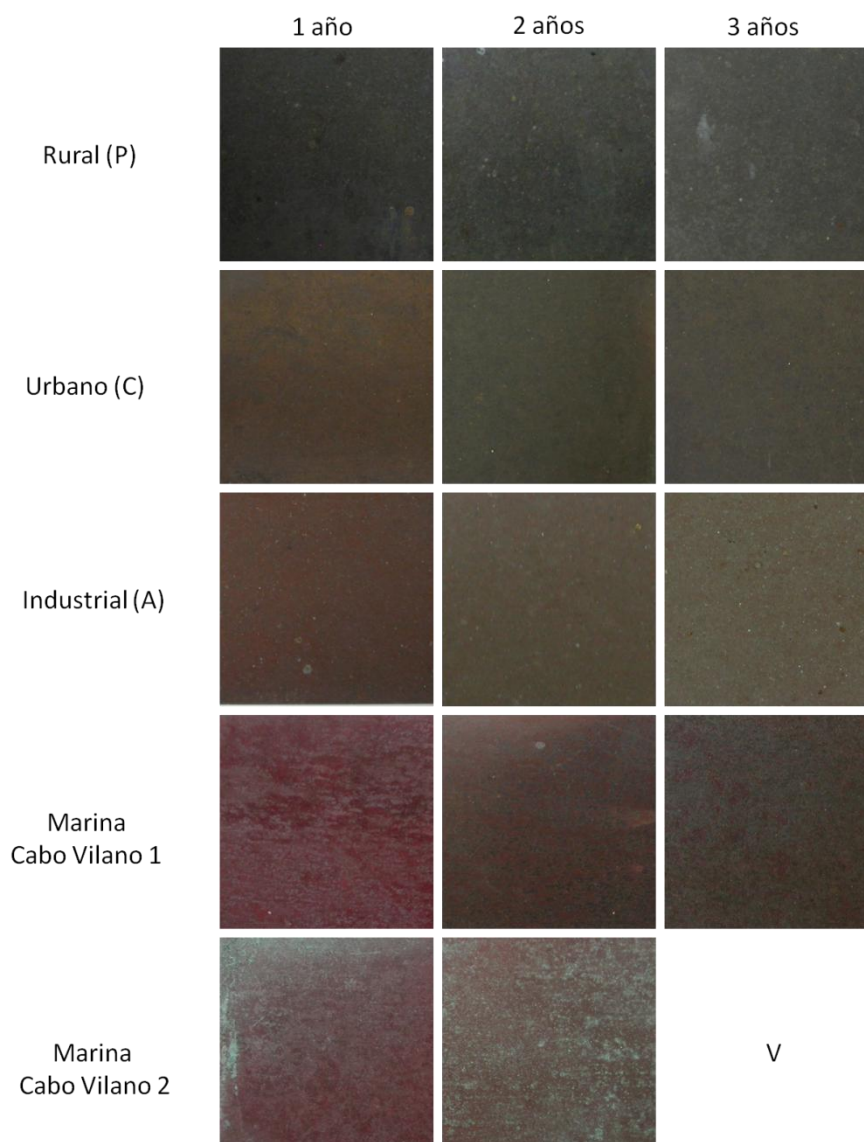


Figura AIII. Coloración de las patinas formadas sobre el cobre en las atmósferas rural, industrial y marina durante tres años de ensayo. V- desaparecida por vandalismo.

Por último, el aluminio presenta velocidades de corrosión extremadamente bajas, debido al carácter autoprotector que posee dicho material al formar espontáneamente con el aire una delgada capa de óxido natural (alúmina, Al_2O_3) que le suministra una gran protección. Los valores de velocidad de corrosión obtenidos para este metal, mostrados en la Tabla AIX, en general no corresponden a la acción de la atmósfera sobre el aluminio propiamente dicha, sino al ataque del metal por el reactivo químico empleado para la determinación gravimétrica de la pérdida de masa (ensayo en blanco). Este ataque podría cifrarse en $\leq 0,2 \text{ g/m}^2$.

La Figura AIV muestra la apariencia de la superficie de las probetas de aluminio expuestas durante 1, 2 y 3 años en los diferentes ambientes. En el ambiente rural y urbano, la superficie del aluminio no presenta un ataque significativo, se observan únicamente un empañamiento de la superficie debido al ensuciamiento por partículas de polvo del ambiente.

En las atmósferas industrial y marina también se observa que la superficie del aluminio presenta pérdida de brillo y una notable suciedad, sin embargo, en la atmósfera marina de Cabo Vilano 2 (con mayor concentración de cloruros) en dos años de exposición se observa la aparición de leves picaduras propio de la acción de los cloruros.

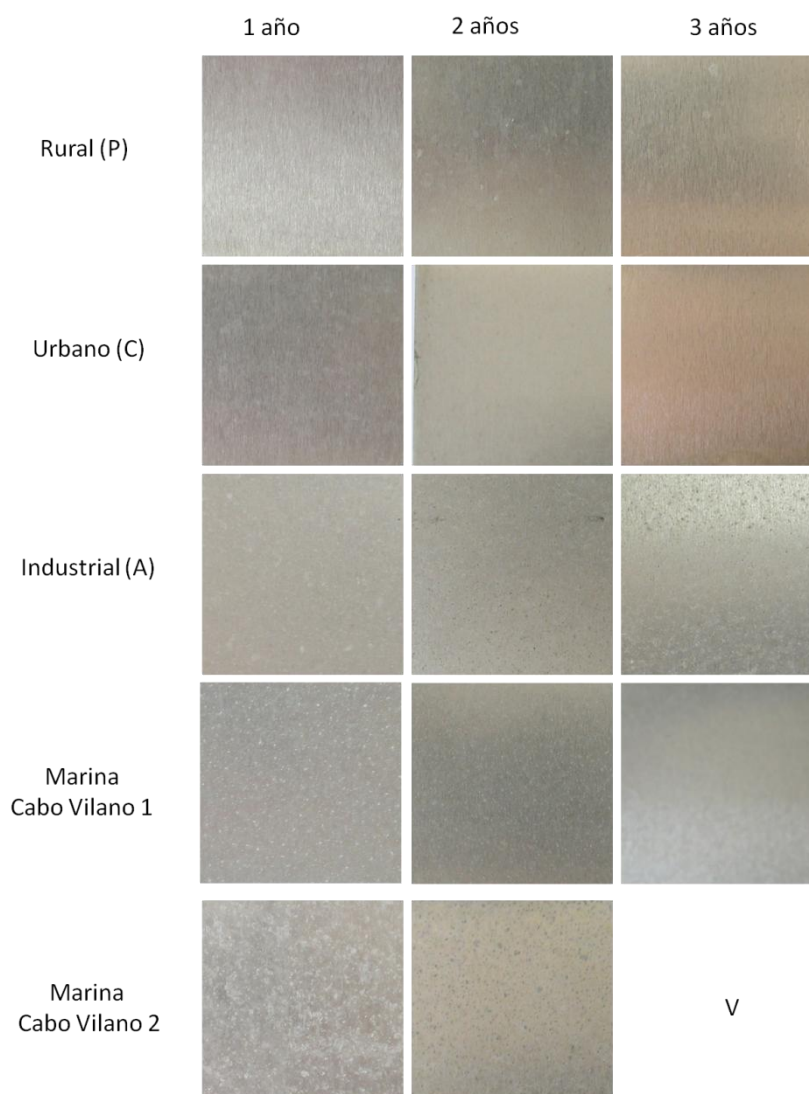


Figura AIV. Aspecto superficial de las probetas de aluminio a 1, 2 y 3 años de exposición en las diferentes estaciones de ensayo. V- desaparecida por vandalismo.

A.3. Estimación de la corrosión atmosférica mediante el ensayo “alambre sobre tornillo”.



Figura AV. Probetas de alambre sobre tornillo, Al/Fe y Al/Cu

El ensayo alambre sobre tornillo (Figura AV), es una importante herramienta de trabajo en los estudios de corrosión atmosférica, en particular para caracterizar la corrosividad de una atmósfera en un corto espacio de tiempo (3 meses). Este ensayo, evalúa la pérdida de masa que experimenta un alambre de aluminio, (arrollado firmemente en las roscas de un tornillo (hierro, cobre, etc.), por lo general de comportamiento catódico con respecto al aluminio (ánodo), expuesta durante cierto tiempo en la atmósfera. Esta técnica permite, además, evaluar indirectamente la salinidad atmosférica del lugar, como después veremos [158, 233] .

Estudios realizados por Doyle y Wright [234] en el que analizaron el comportamiento de alambres de aluminio sobre tornillos de acero dulce y cobre, apreciaron que el par Al-Fe era muy sensible a la atmósfera marina y poco a la atmósfera industrial, mientras que el par Al-Cu era sensible a ambos tipos de atmósfera. De acuerdo a su amplia experimentación establecieron un nivel relativo de corrosividad marina en base a la pérdida de peso (en porcentaje) sufrida por el par Al-Fe durante tres meses, al que denominaron Índice de Corrosividad Marina (I.C.M). Asimismo, el nivel relativo de corrosividad industrial, Índice de Corrosividad Industrial (I.C.I), se determinó utilizando el par Al-Cu. Así clasificaron las atmósferas marinas e industriales en cinco categorías de corrosividad, de acuerdo a los índices I.C.M e I.C.I respectivamente [156, 233, 234].

Dado que las condiciones ambientales en un lugar determinado pueden variar según la estación del año, se realizaron ensayos alambre sobre tornillo de tres meses de duración a lo largo de un año en las atmósferas rural, urbana e industrial y a lo largo de dos años en las atmósferas marinas de Cabo Vilano 1 y 2, adquiriendo así información acerca del período del año en que la corrosividad es mayor.

En la Tabla AX se muestran las pérdidas de masa, en porcentaje, obtenidas, así como la categoría de corrosividad atmosférica para cada periodo de exposición.

Respecto a la pérdida de masa de los alambres expuestos en los ambientes rural y urbano se observa en ambos que la corrosividad es despreciable, dados los bajos porcentajes en masa perdidos por el alambre [234]. En cuanto a la atmósfera industrial de Avilés cabe considerar una corrosividad moderada, en tanto que las atmósferas marinas de Cabo Vilano 1 y Cabo Vilano 2 presentan una influencia marina baja (corrosividad despreciable) y media (corrosividad moderada) respectivamente.

Las Figuras AVI y AVII muestran la variación mensual de la concentración de cloruros durante los dos años de estudio en las estaciones marina de Cabo Vilano 1 y Cabo Vilano 2 respectivamente. Los ensayos se iniciaron en marzo del año 2010 y finalizaron en marzo del 2012.

En la estación de Cabo Vilano 1 se observan picos muy altos de salinidad durante el mes de marzo y septiembre, al igual que ocurre en la estación de Cabo Vilano 2, debido al régimen de vientos en esa zona geográfica [235]. Para la estación marina de Cabo Vilano 1 se tiene una salinidad media de $29,07 \text{ mg Cl}^-/\text{m}^2.\text{día}$ para el primer año y de $11,56 \text{ mg Cl}^-/\text{m}^2.\text{día}$ para el segundo año. Para la estación de Cabo Vilano 2 tenemos un promedio de salinidad de $73,86 \text{ mg Cl}^-/\text{m}^2.\text{d}$ y $68,85 \text{ mg Cl}^-/\text{m}^2.\text{día}$ para el primer y segundo año respectivamente.

Tabla AX. Pérdidas de masa (%) de “alambre sobre tornillo”, de los pares Al-Fe y Al-Cu en las distintas atmósferas.

Estación	trimestres	Año 1		Año 2		Corrosividad atmosférica general
		Al-Fe	Al-Cu	Al-Fe	Al-Cu	
		(%)	(%)	(%)	(%)	
Rural (P)	1 ^o	0,020	0,047	-	-	<i>Despreciable</i>
	2 ^o	0,099	0,088	-	-	<i>Despreciable</i>
	3 ^o	-	-	-	-	
	4 ^o	0,129	0,300	-	-	<i>Despreciable</i>
Urbana (C)	1 ^o	0,052	0,063	-	-	<i>Despreciable</i>
	2 ^o	0,078	0,093	-	-	<i>Despreciable</i>
	3 ^o	0,134	0,330	-	-	<i>Despreciable</i>
	4 ^o	0,121	0,312	-	-	<i>Despreciable</i>
Industrial (A)	1 ^o	0,89	1,72	-	-	<i>Despreciable</i>
	2 ^o	0,804	0,77	-	-	<i>Despreciable</i>
	3 ^o	1,76	2,39	-	-	<i>Moderada</i>
	4 ^o	0,72	1,19	-	-	<i>Despreciable</i>
Marina Cabo Vilano 1 (CV1)	1 ^o	2,04	4,02	1,00	1,75	<i>Moderada</i>
	2 ^o	1,25	1,24	-	-	<i>Moderada</i>
	3 ^o	3,49	5,13	2,95	2,72	<i>Moderadamente severa</i>
	4 ^o	1,44	2,37	-	-	<i>Moderada</i>
Marina Cabo Vilano 2 (CV2)	1 ^o	2,96	7,32	3,86	7,60	<i>Moderadamente severa</i>
	2 ^o	4,09	7,25	4,33	5,57	<i>Moderadamente severa</i>
	3 ^o	5,00	7,76	6,41	7,38	<i>Severa</i>
	4 ^o	3,32	4,19	4,94	3,69	<i>Moderadamente severa</i>

- Dato no disponible

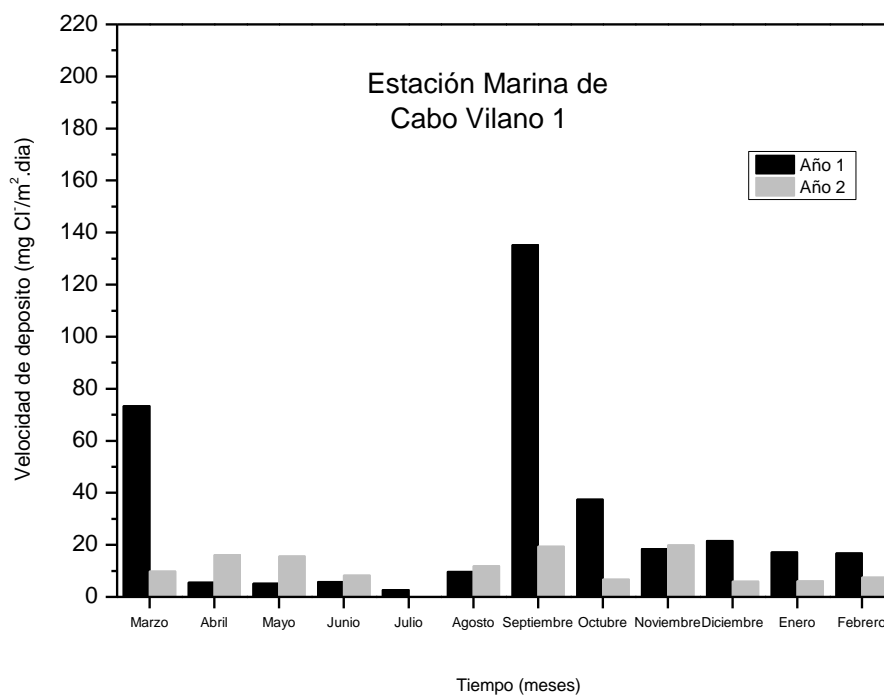


Figura AVI. Variación de la concentración de cloruros en la estación marina de Cabo Vilano 1 durante los dos primeros años de ensayo.

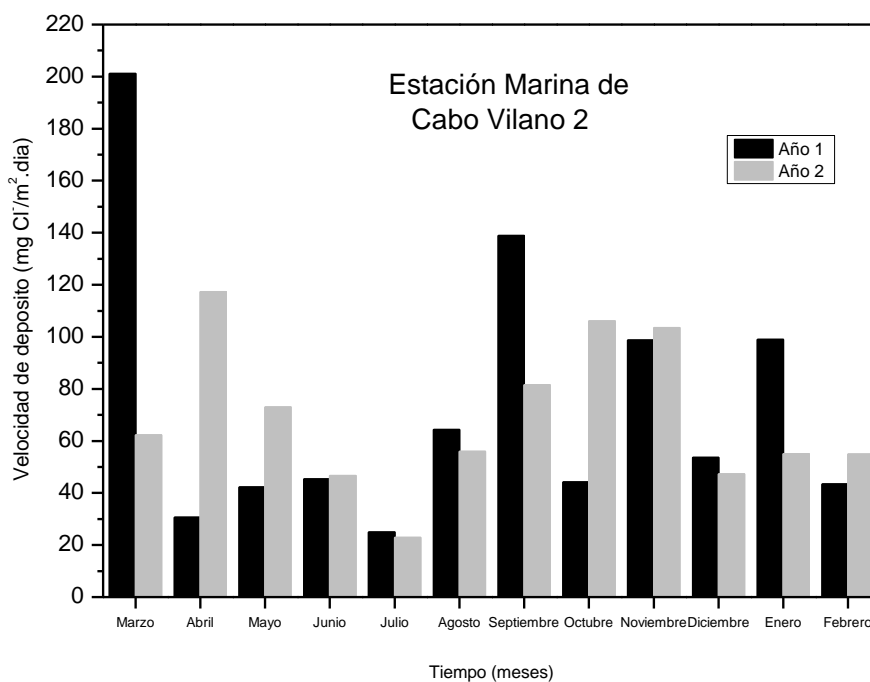


Figura AVII. Variación de la concentración de cloruros en la estación marina de Cabo Vilano 2 durante los dos primeros años de ensayo.

Anexo B.

CARACTERIZACIÓN METALOGRÁFICA DE LAS UNIONES SOLDADAS

Se incluyen los estudios metalográficos realizados a las uniones soldadas realizadas con los diferentes aceros ensayados.

Se ha considerado la microfotografía representativa del acero base (MB), donde se observan diferencias comparativas en el tamaño de grano. Con respecto al cordón de soldadura (MA), se incluye la microfotografía representativa de la zona central del baño de fusión, donde se observa la solidificación dendrítica.

Con respecto a la zona térmicamente afectada, se incluyen microfotografías representativas de la zona con afino de grano (ZAT 1), próxima al metal base y de la zona próxima al cordón de soldadura (ZAT 2), donde por su mayor velocidad de enfriamiento, se originan microestructuras de temple y la máxima dureza de la unión soldada.

C1BN

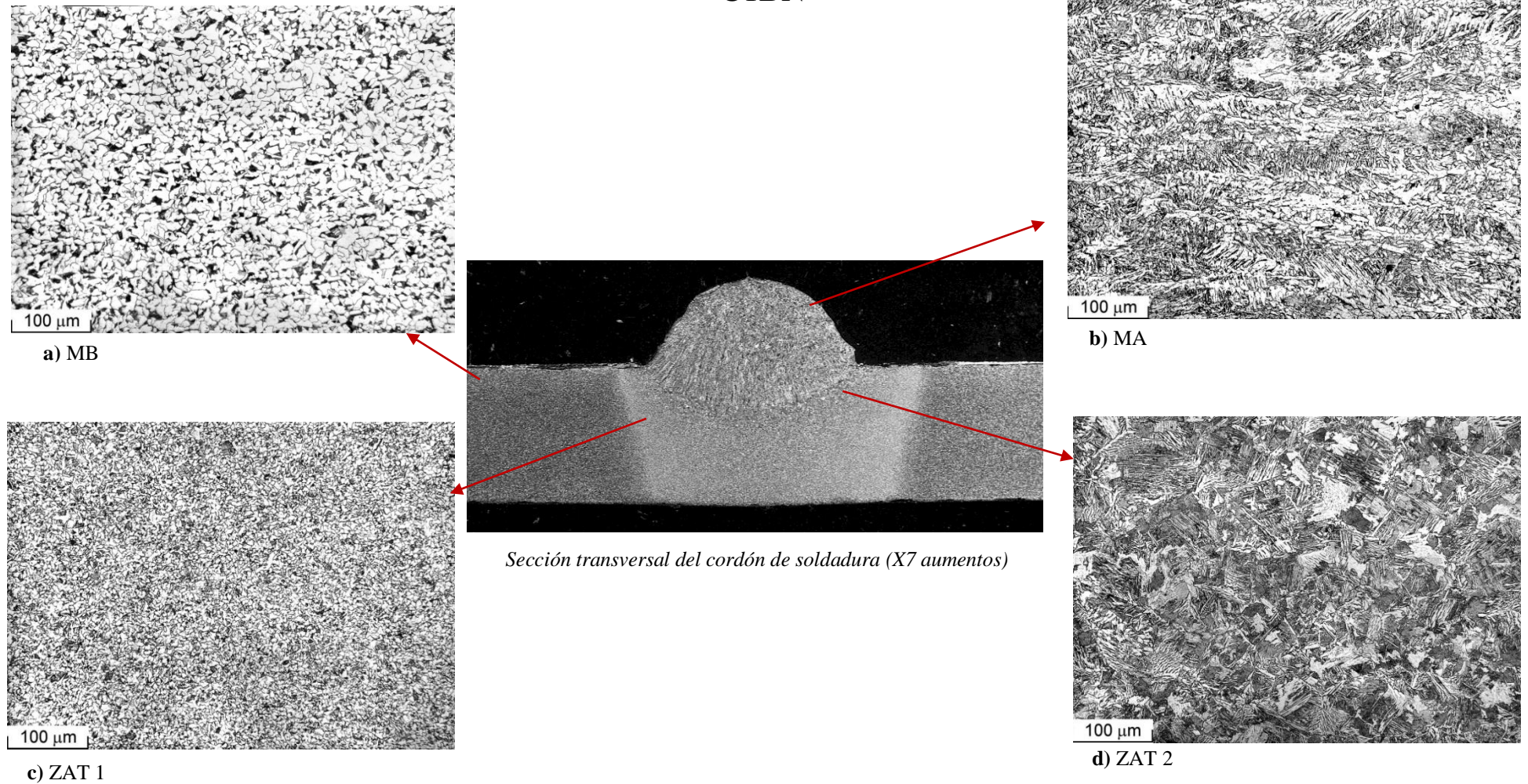


Figura BI. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C1 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

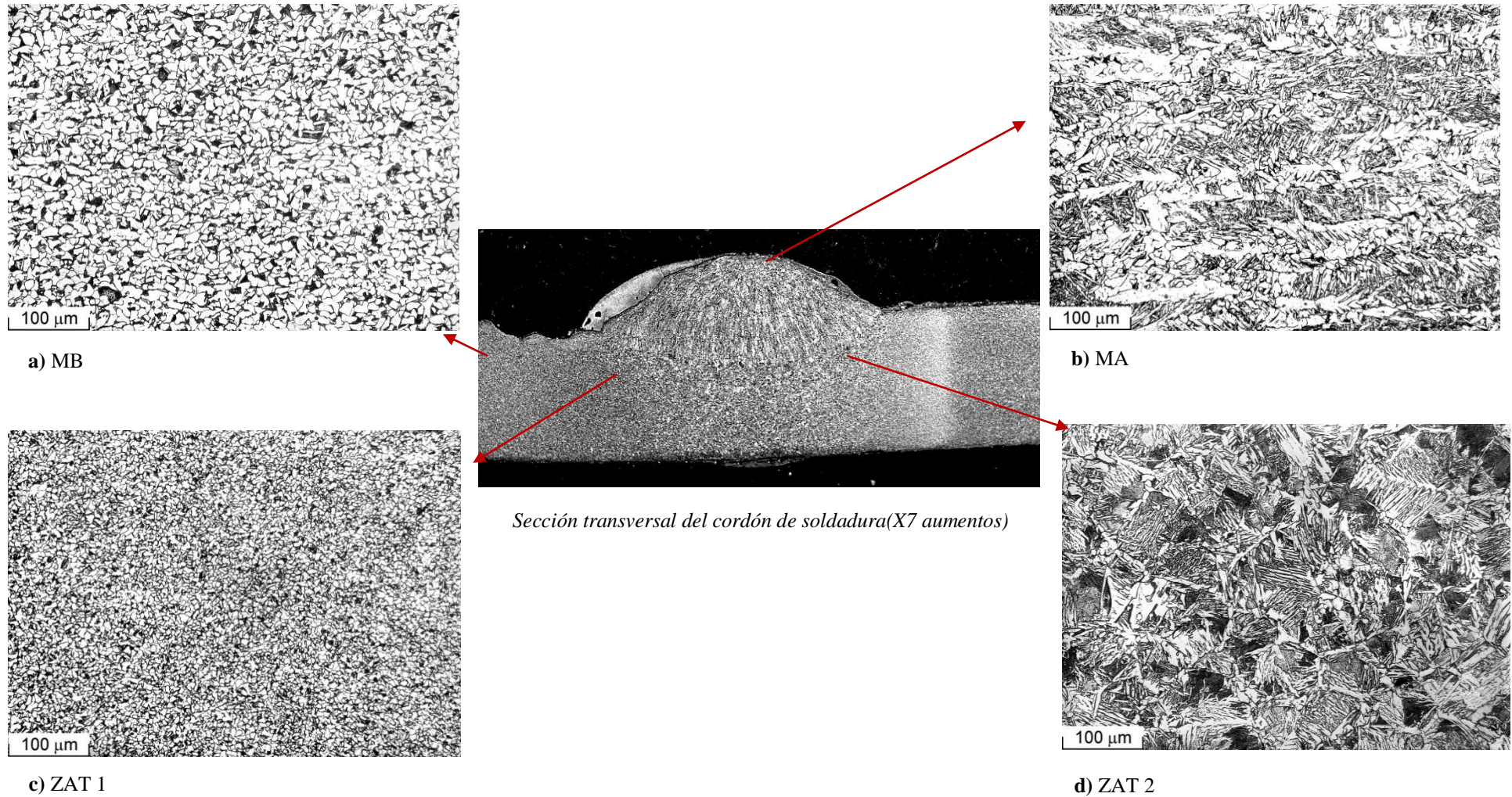


Figura BII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C1 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C2BN

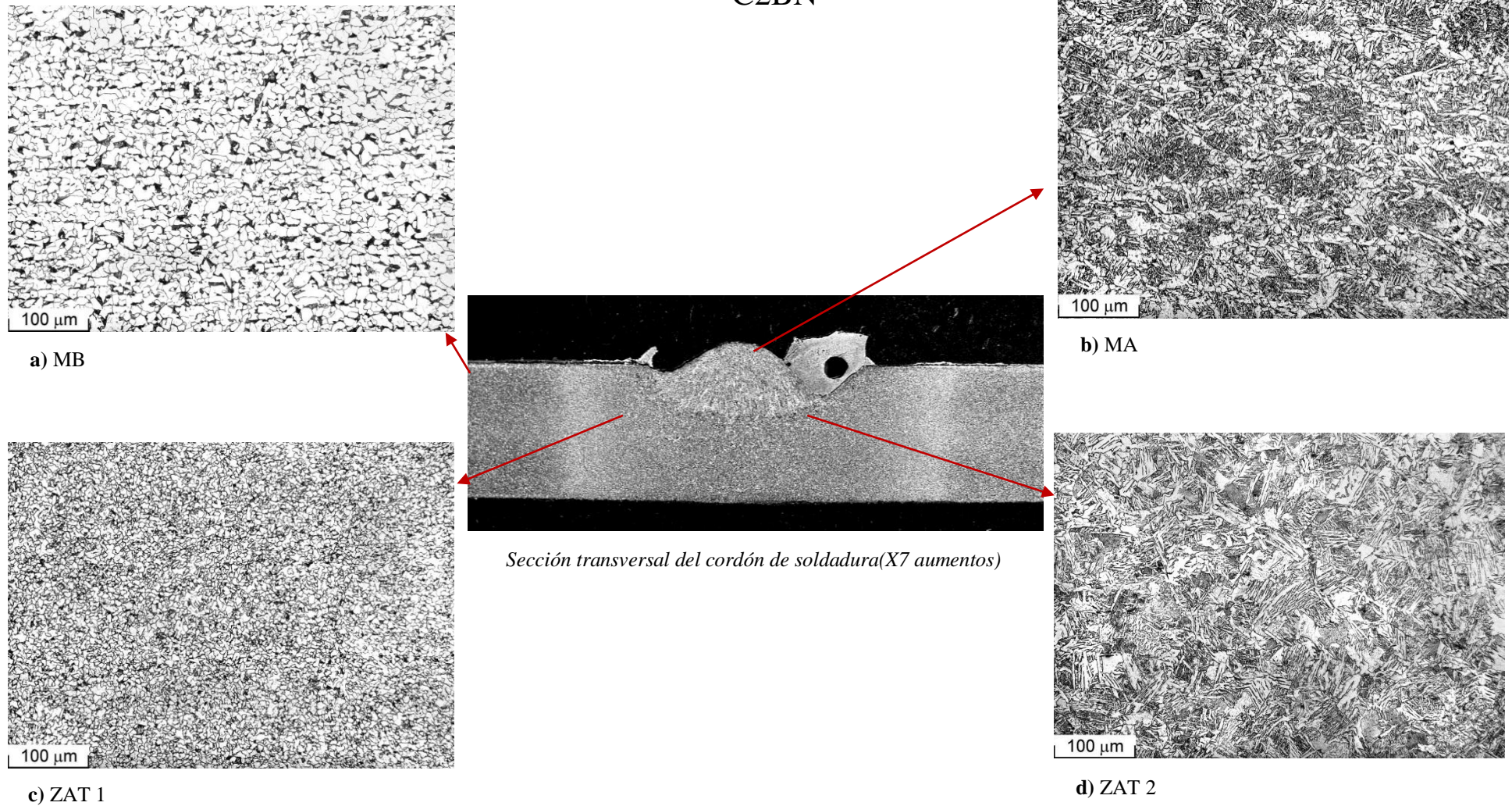


Figura BIII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C2 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

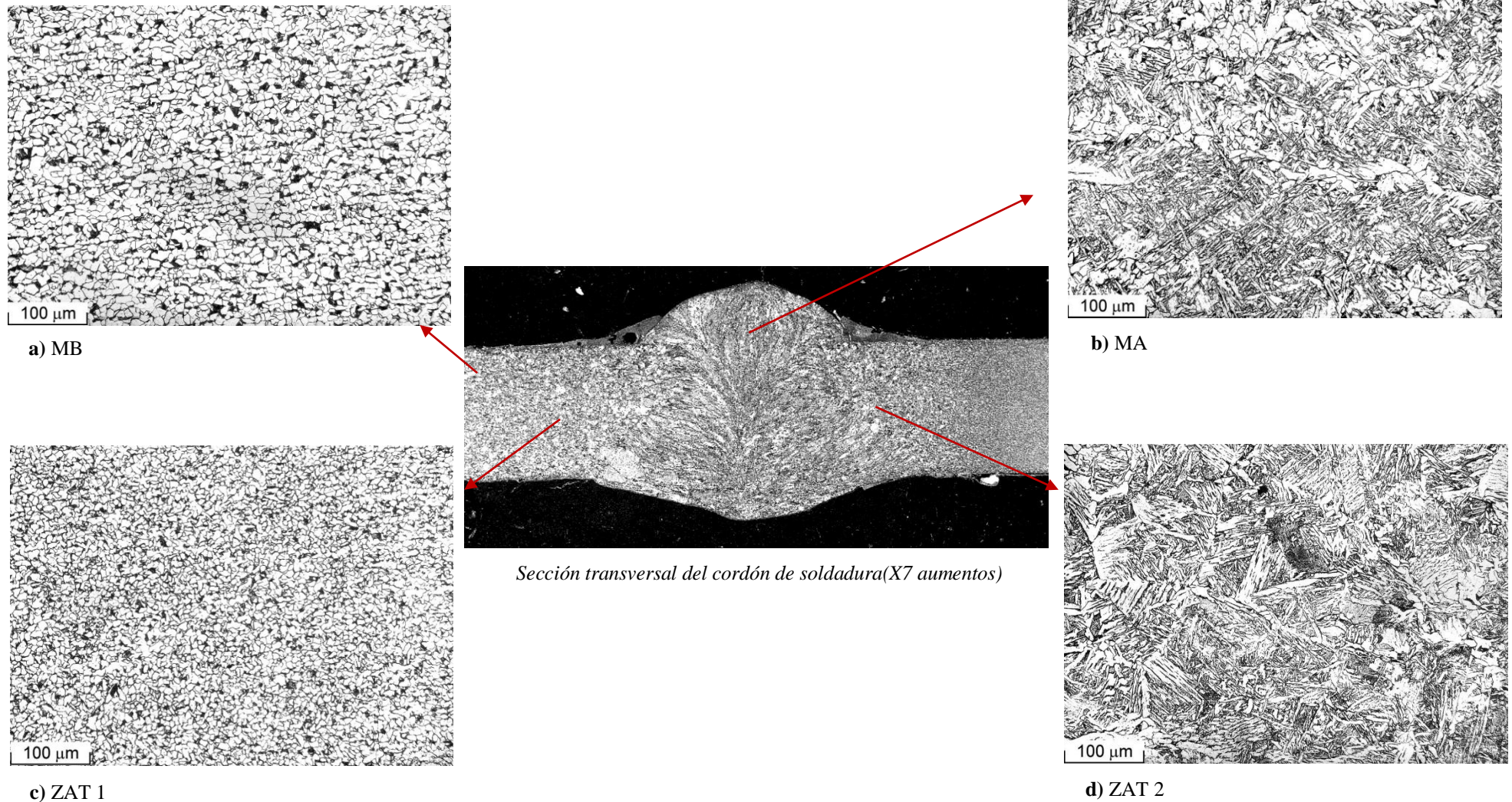


Figura BIV. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C2 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

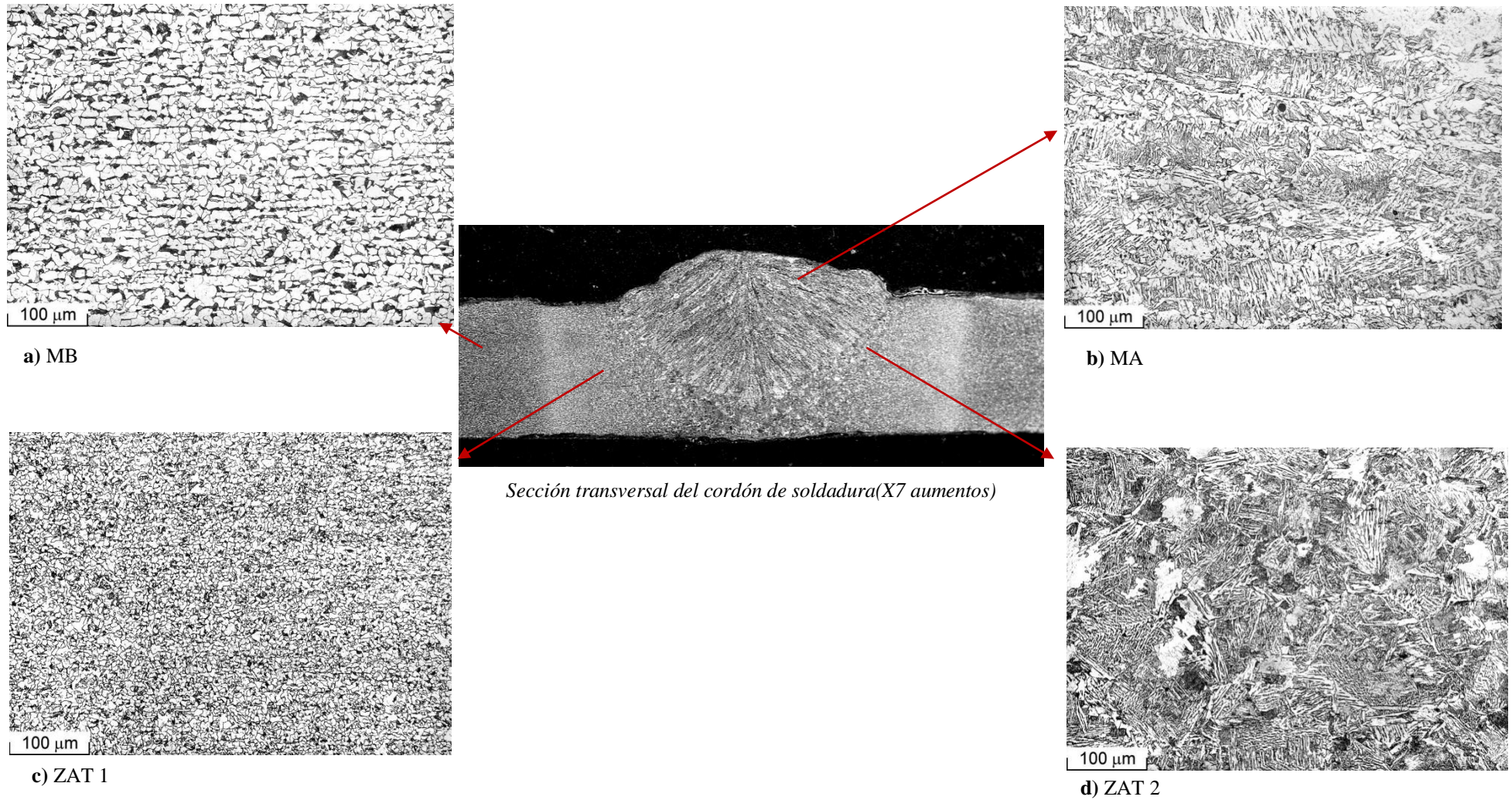
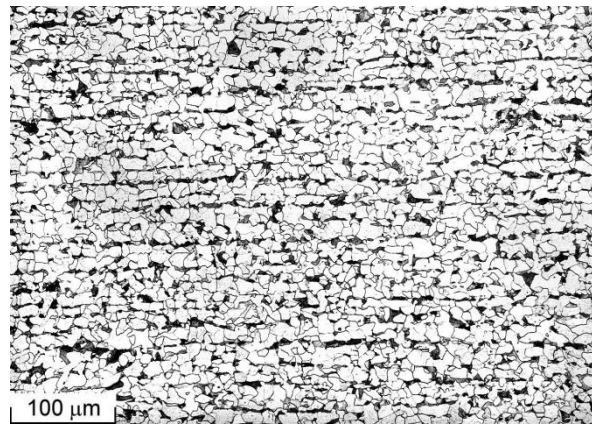
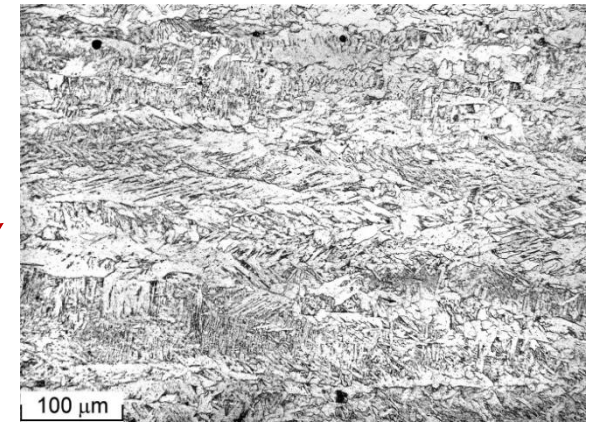


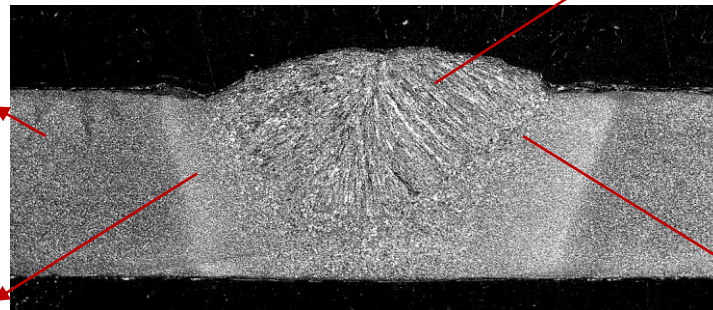
Figura BV. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C3 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.



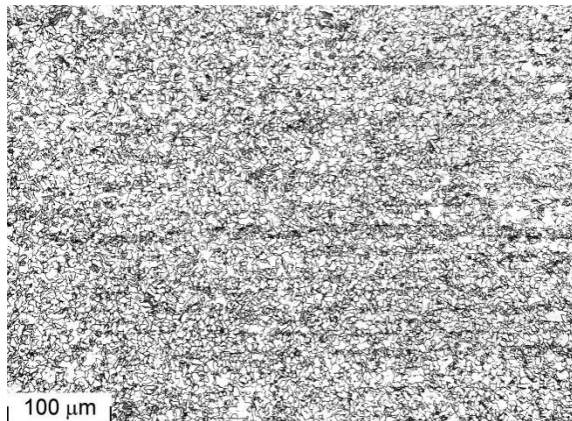
a) MB



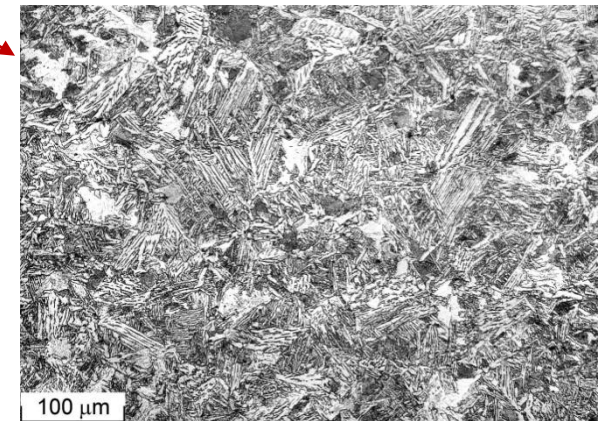
b) MA



Sección transversal del cordón de soldadura(X7 aumentos)



c) ZAT 1



d) ZAT 2

Figura BVI. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C3 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

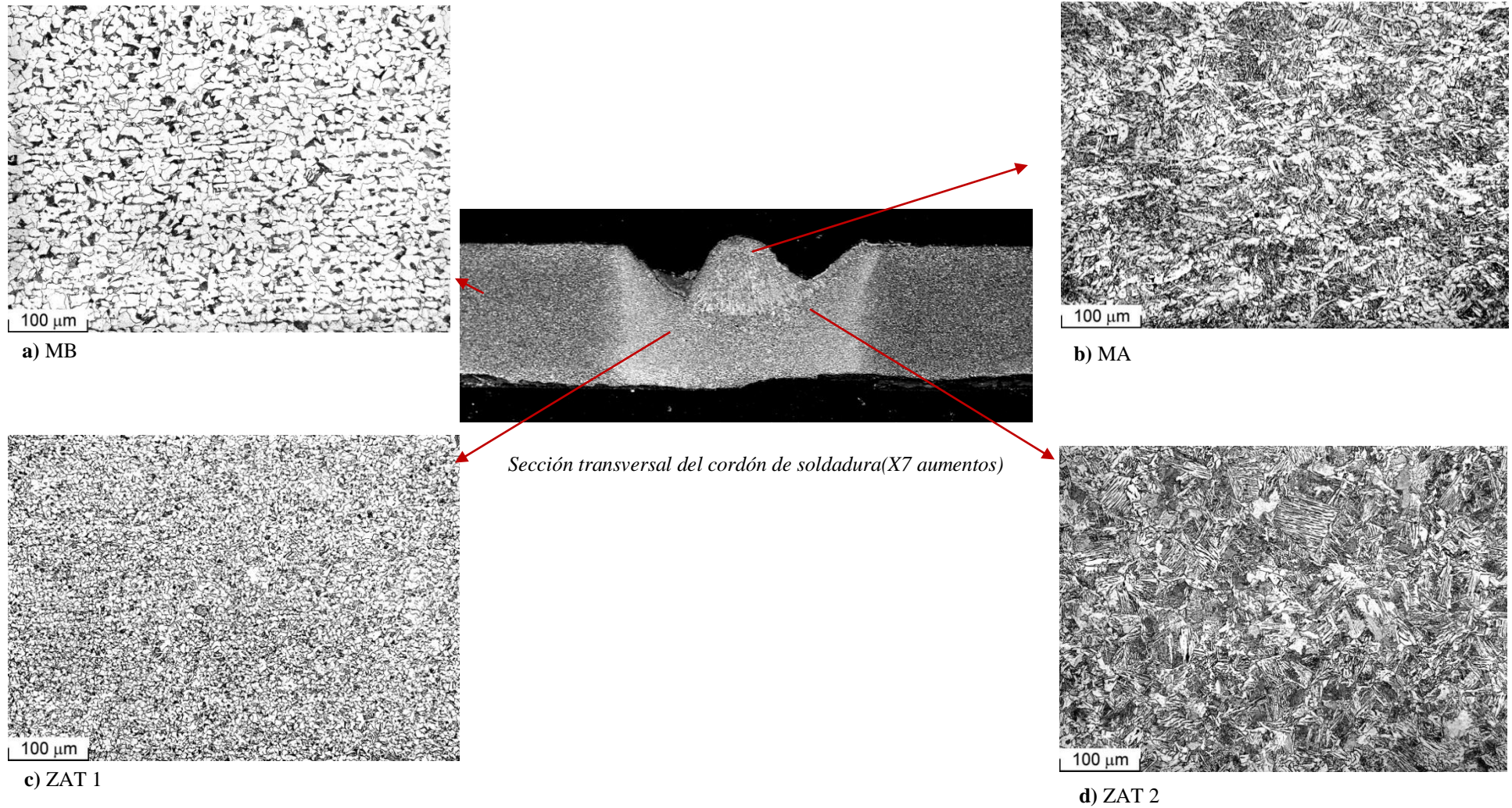


Figura BVII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C4 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

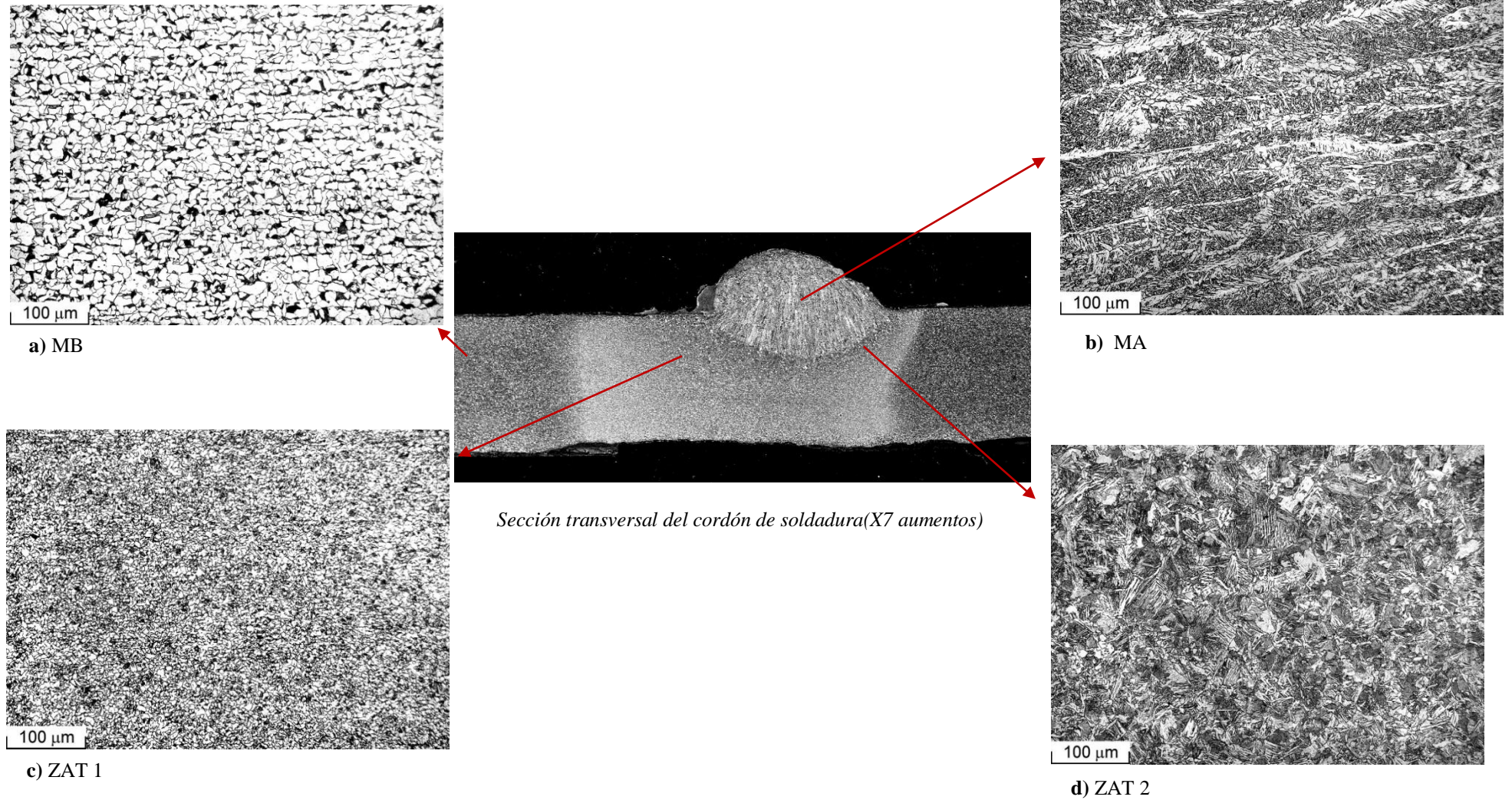


Figura BVIII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C4 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

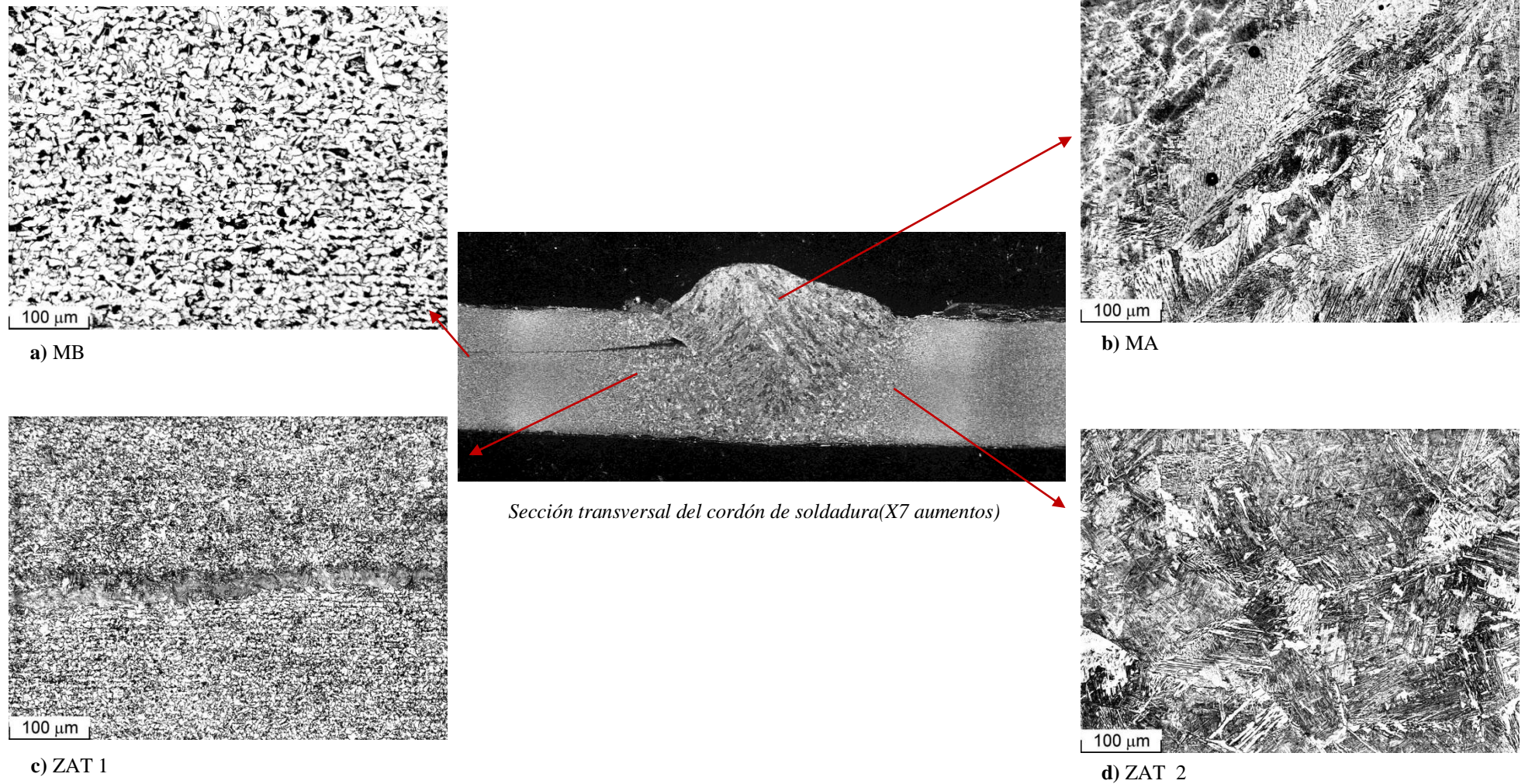


Figura BIX. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C5 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

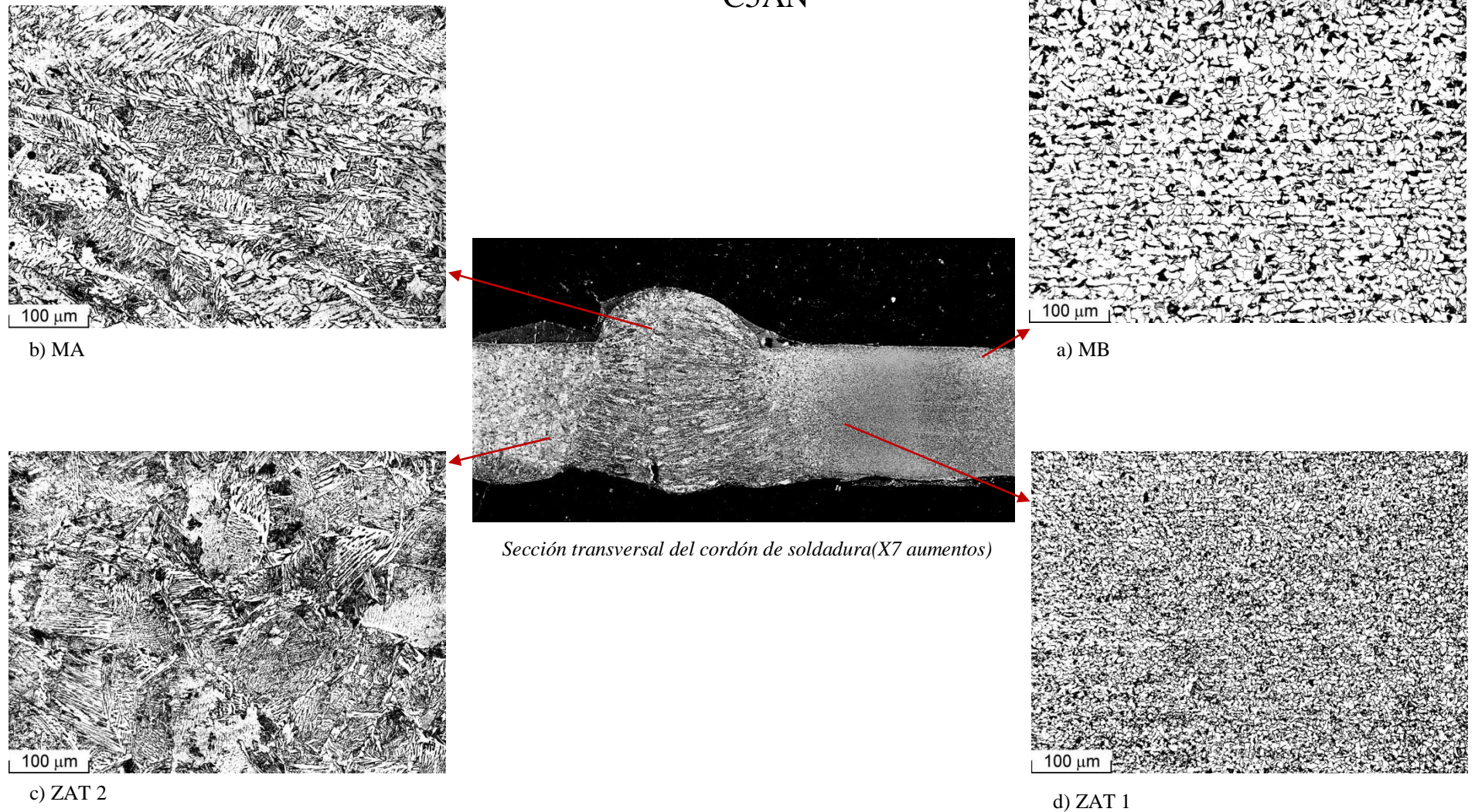
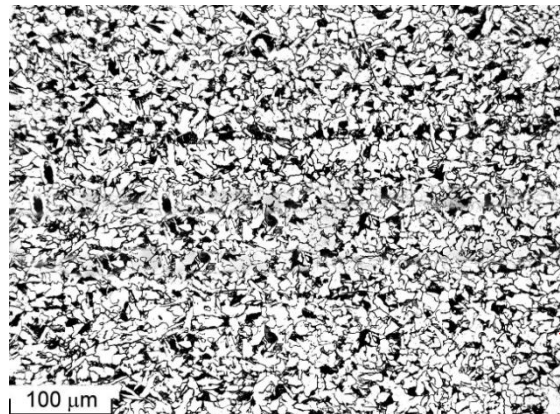
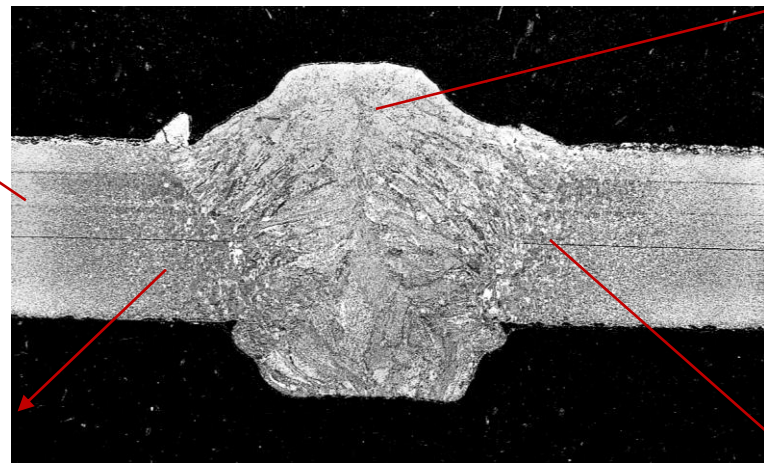
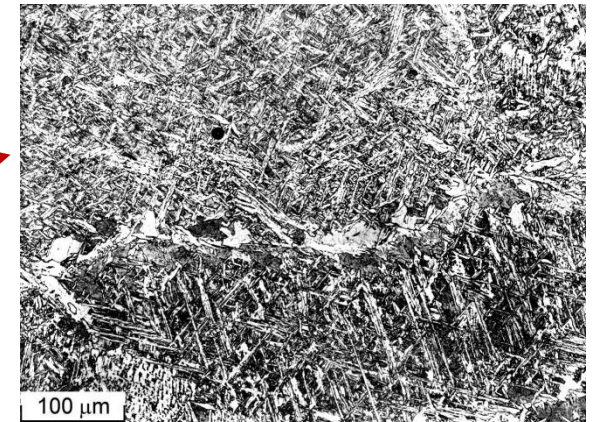


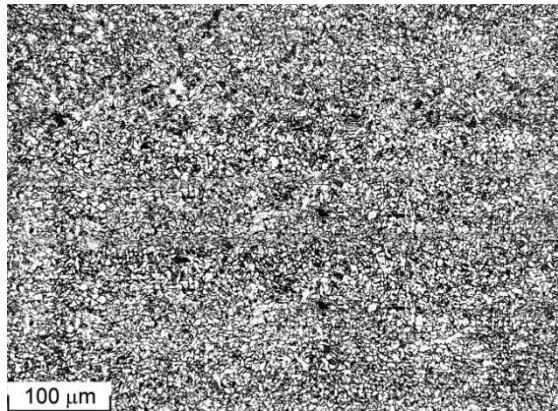
Figura BX. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C5 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.



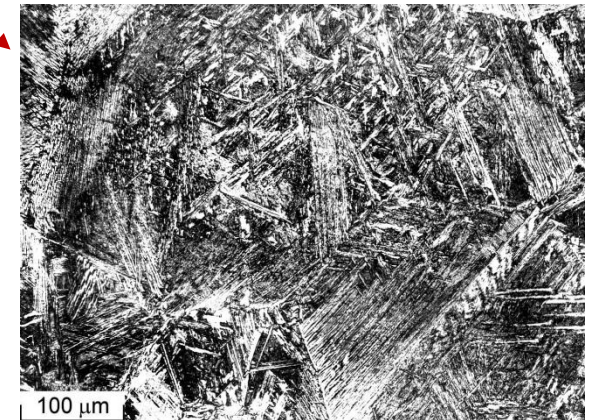
a) MB

*Sección transversal del cordón de soldadura(X7 aumentos)*

b) MA

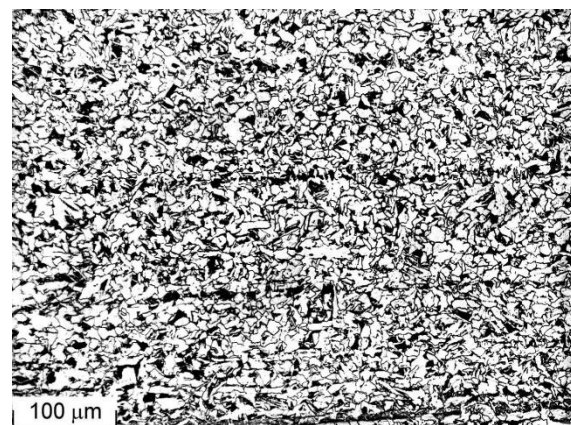


c) ZAT 1

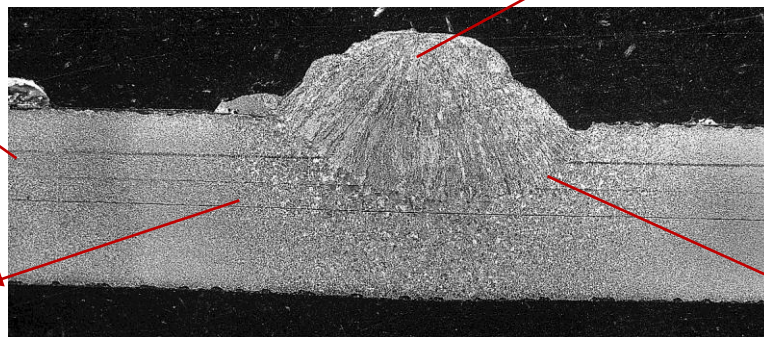
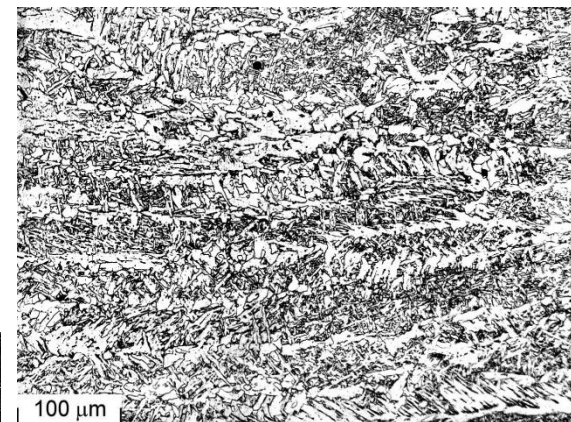


d) ZAT 2

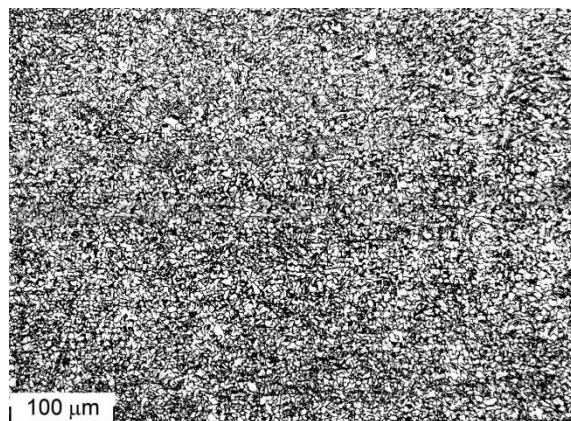
Figura BXL. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C6 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.



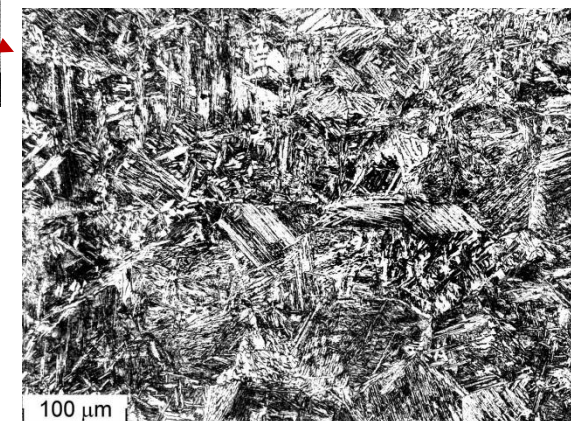
a) MB

*Sección transversal del cordón de soldadura(X7 aumentos)*

b) MA



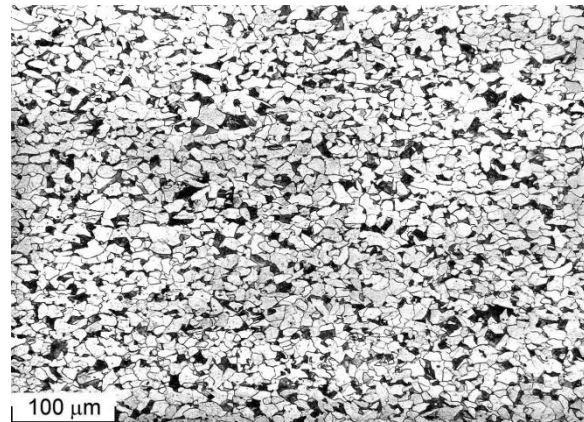
c) ZAT 1



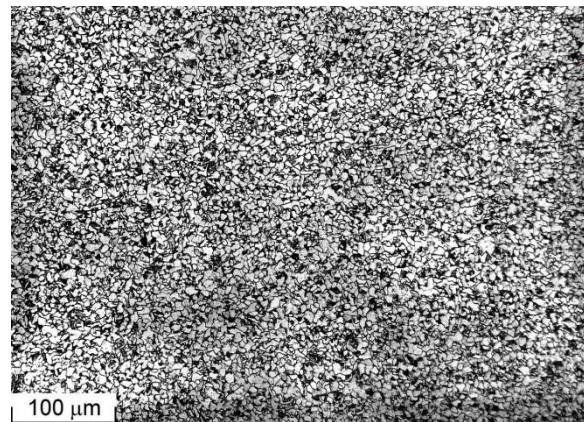
d) ZAT 2

Figura BXII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C6 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

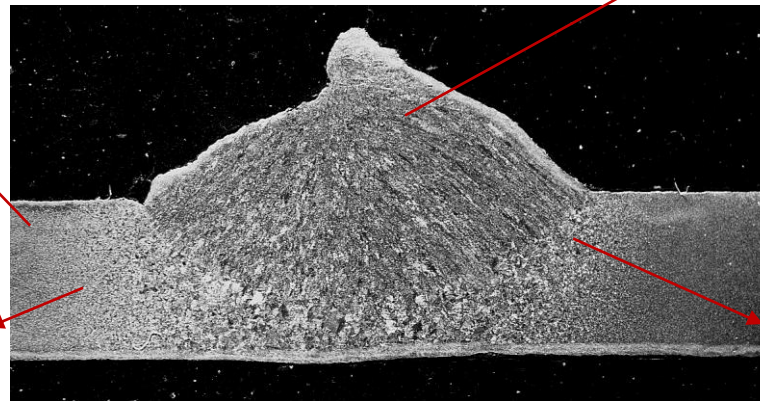
C7BN



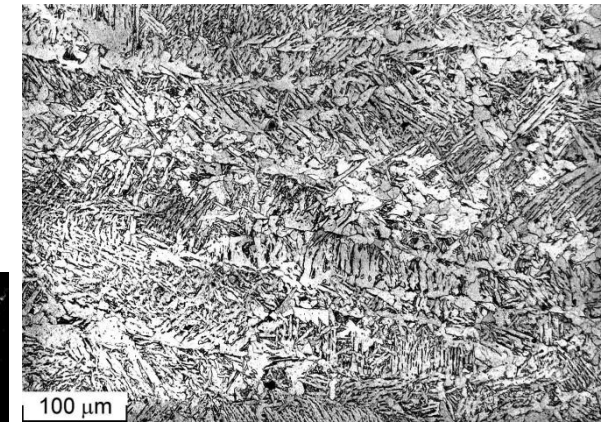
a) MB



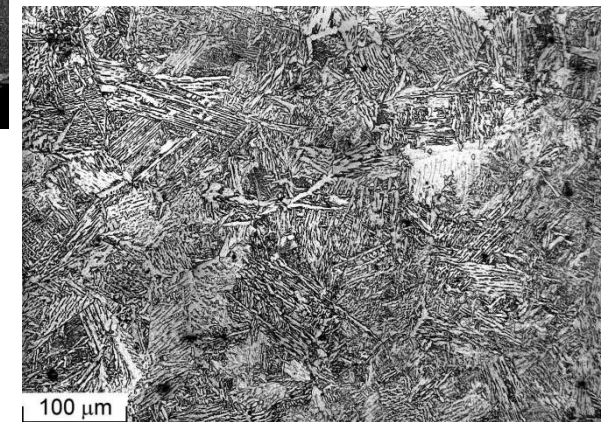
c) ZAT 1



Sección transversal del cordón de soldadura(X7 aumentos)



b) MA



d) ZAT 2

Figura BXIII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C7 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

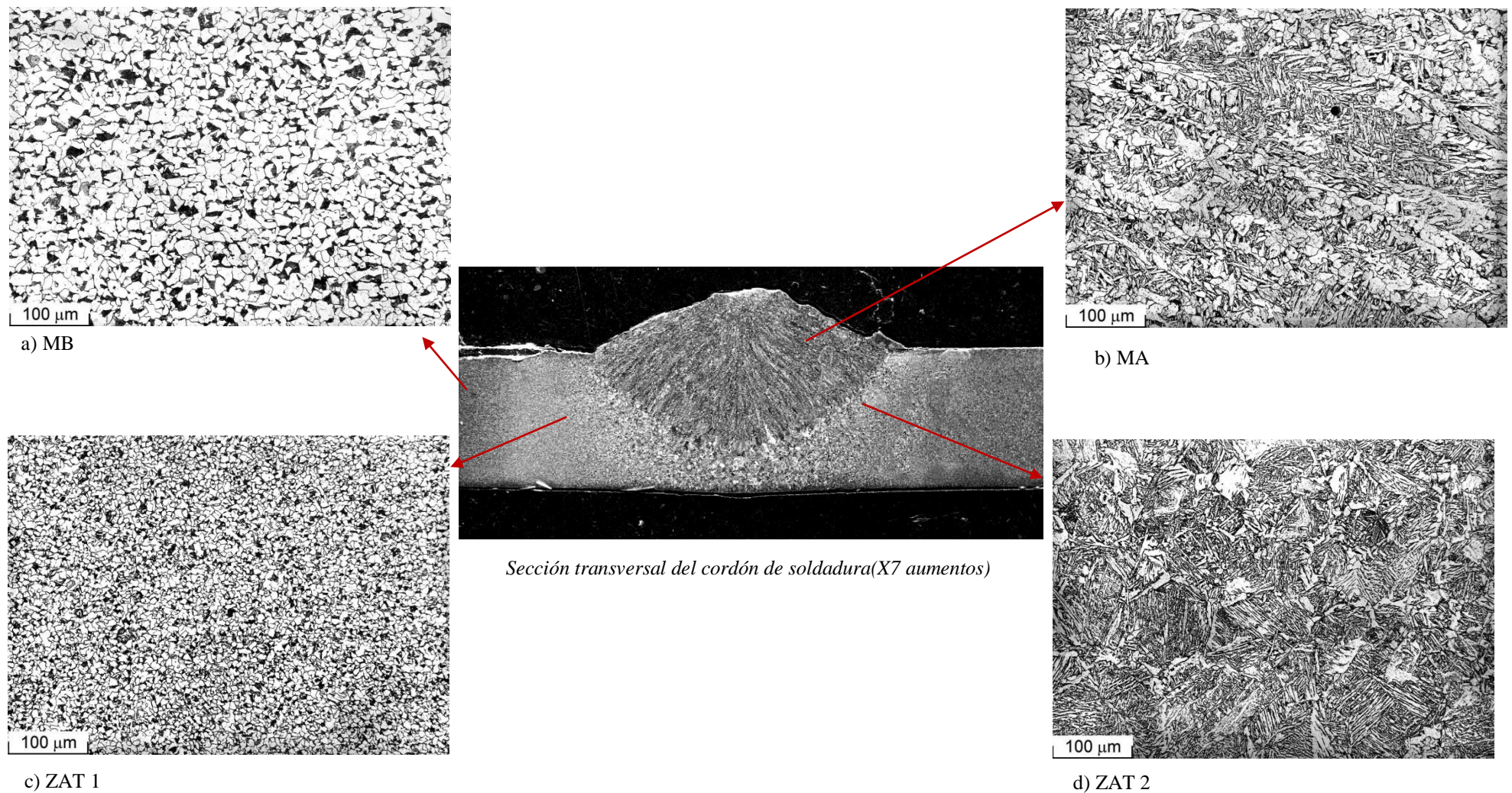


Figura BXIV. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C7 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C8BN

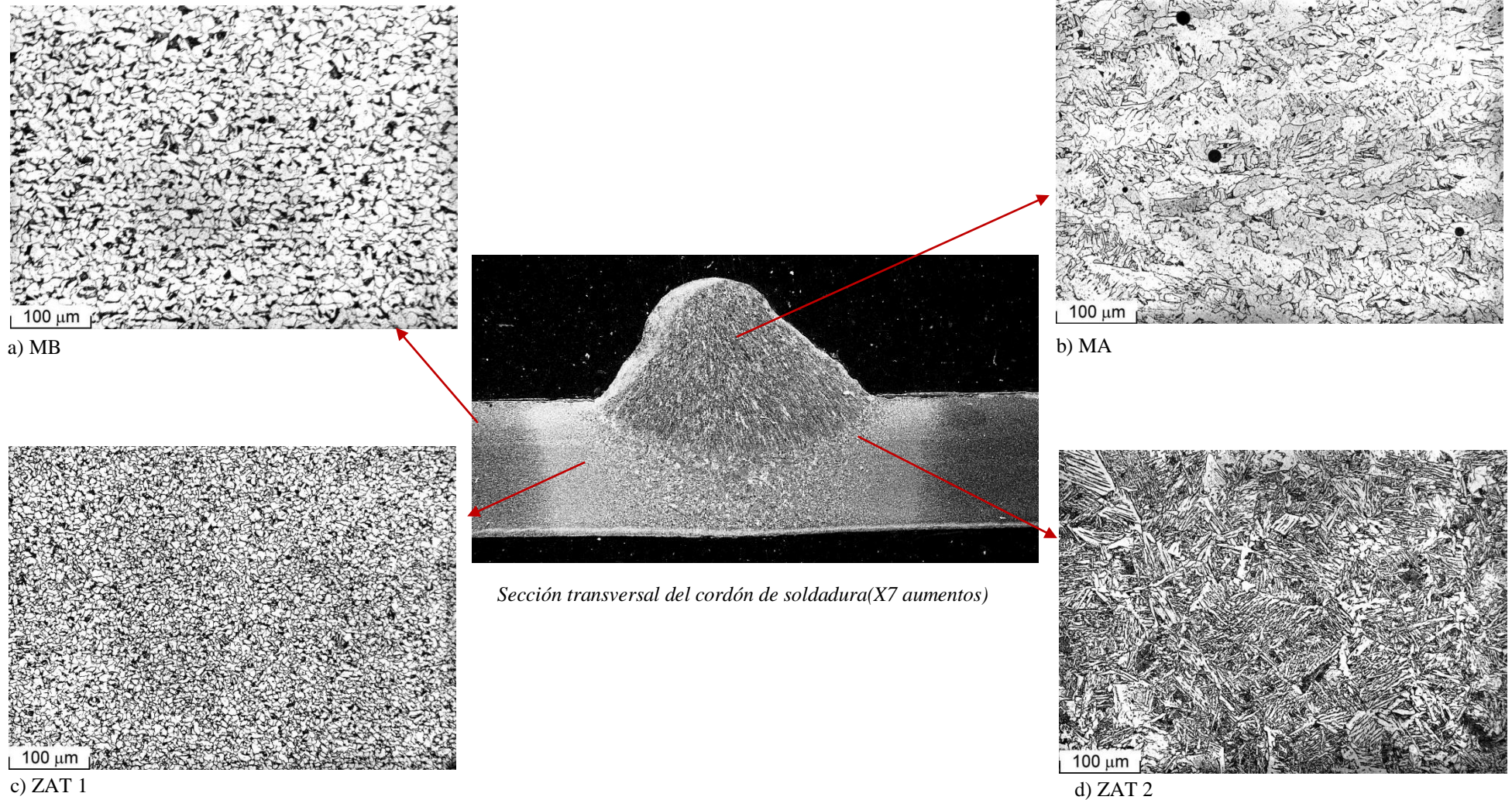


Figura BXV. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C8 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C8AN

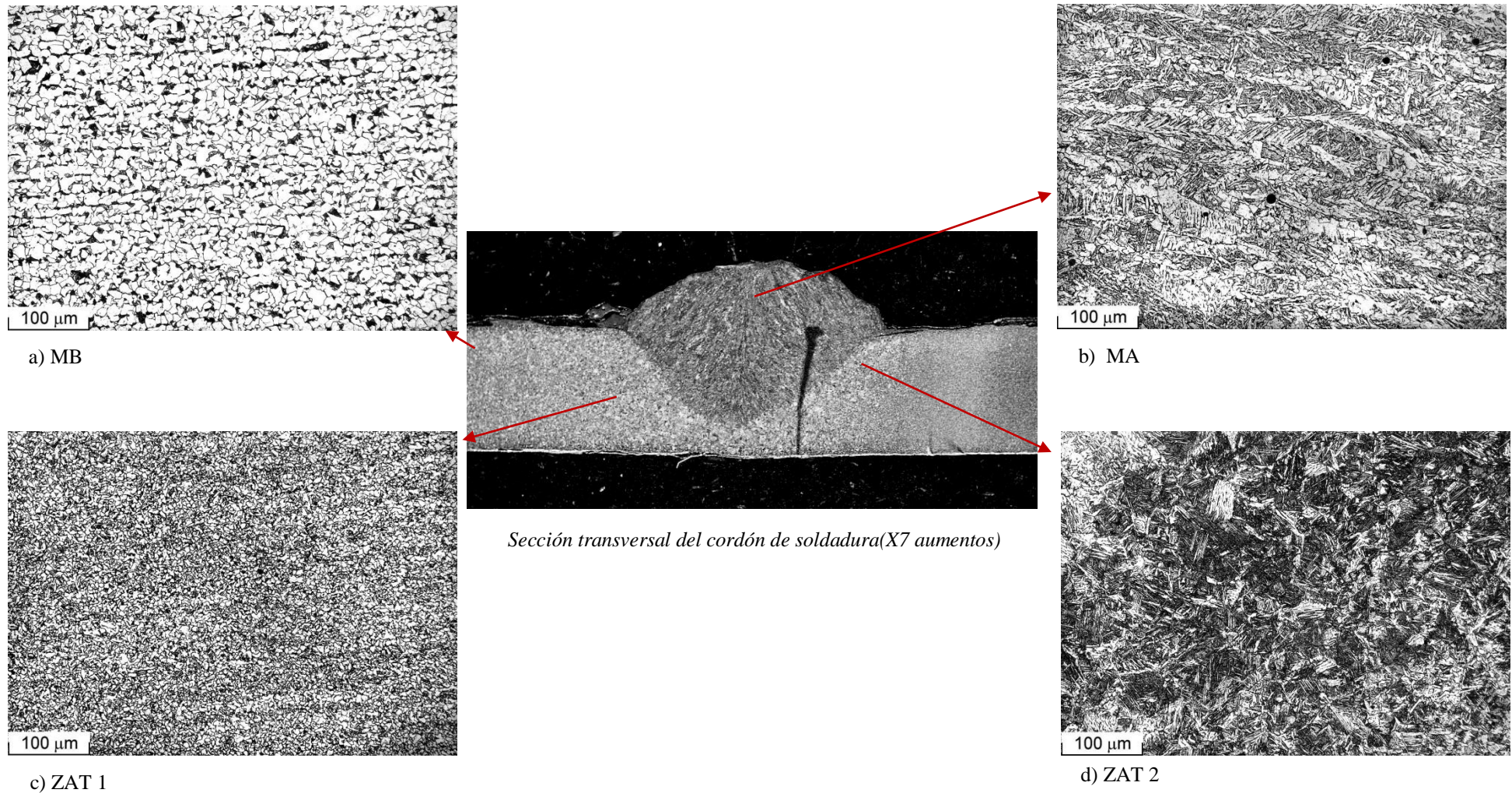


Figura BXVI. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C8 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C9BN

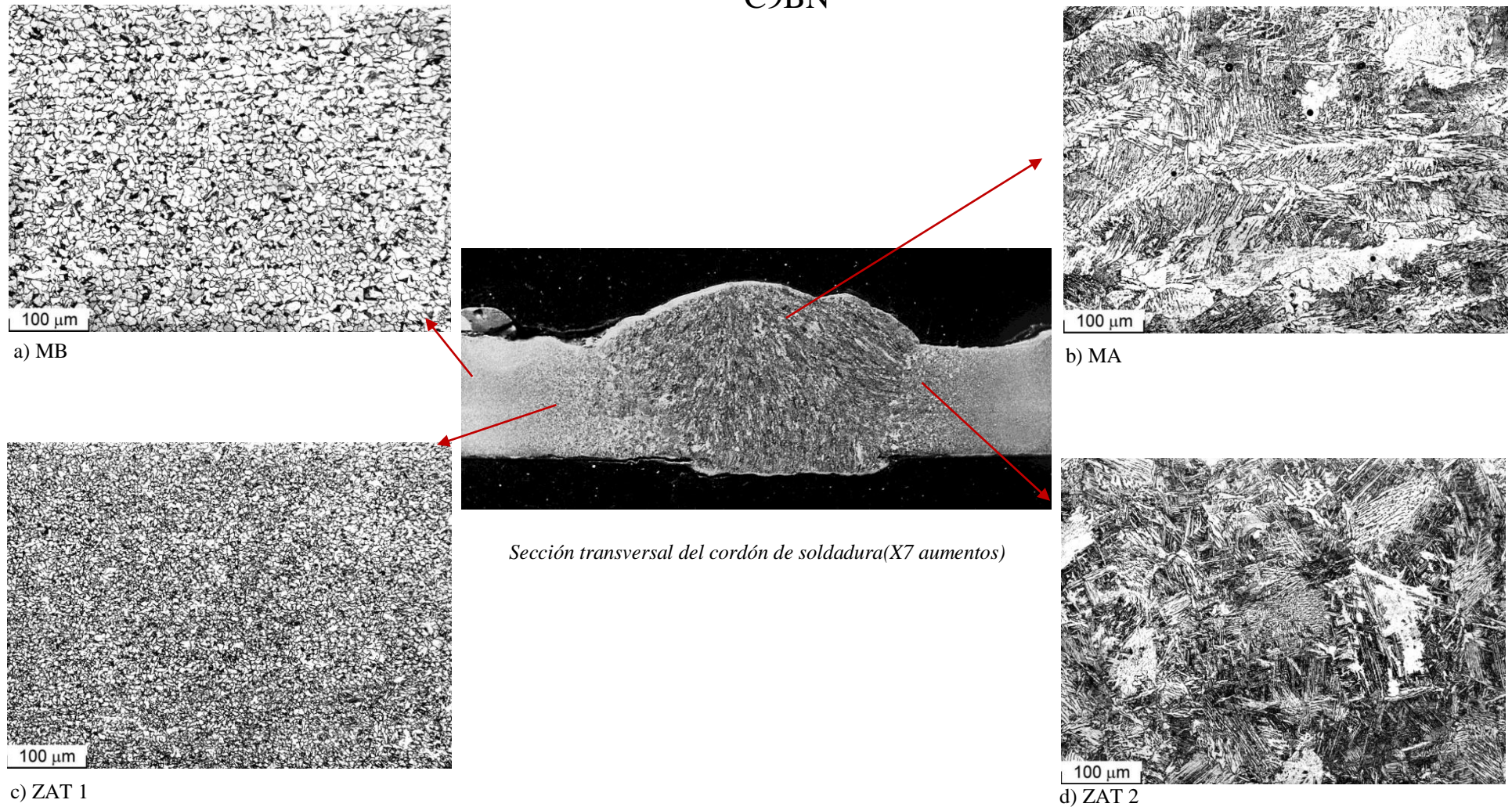


Figura BXVII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C9 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C9AN

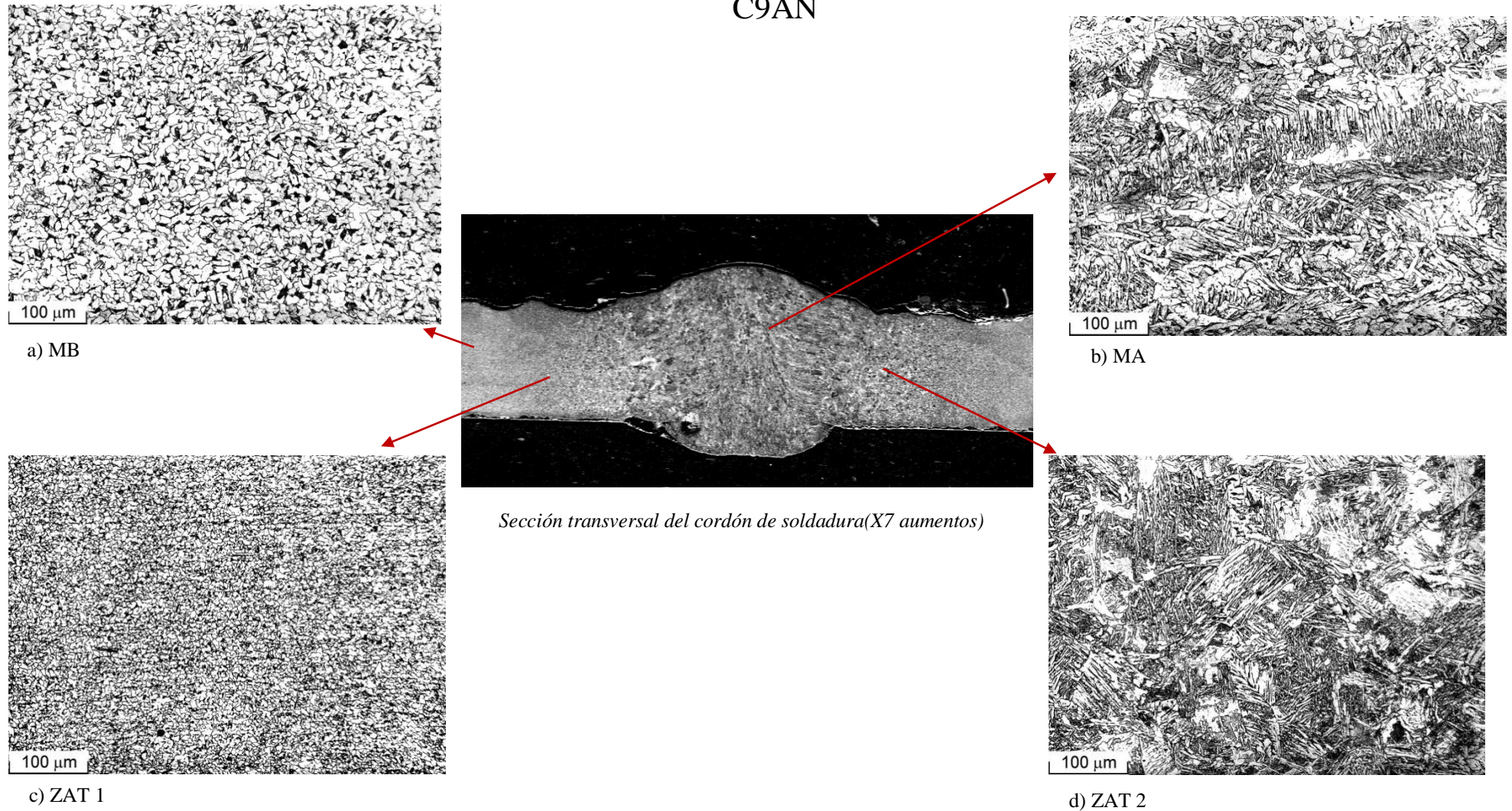


Figura BXVIII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C9 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C10BN

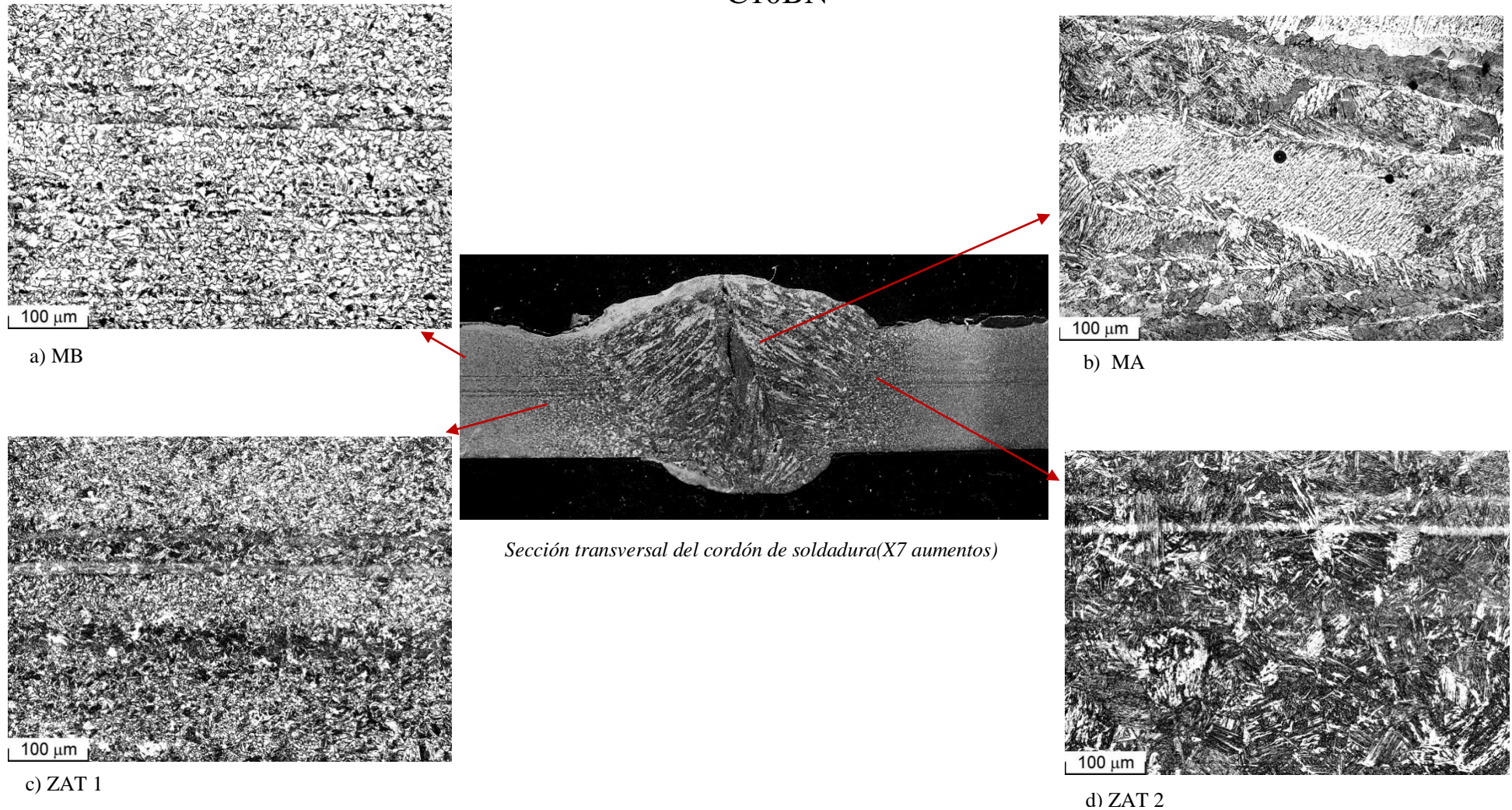
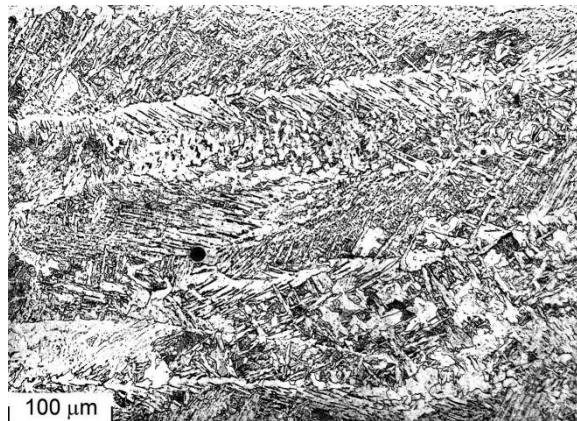
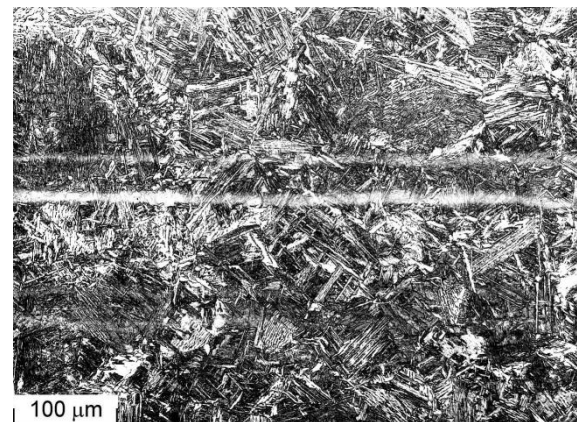


Figura BXIX. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C10 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

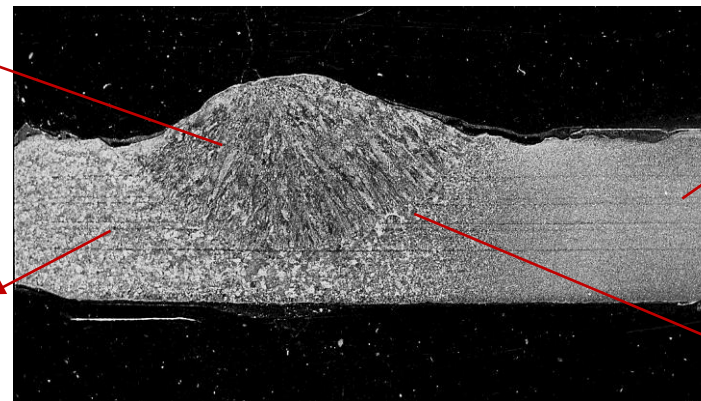
C10AN



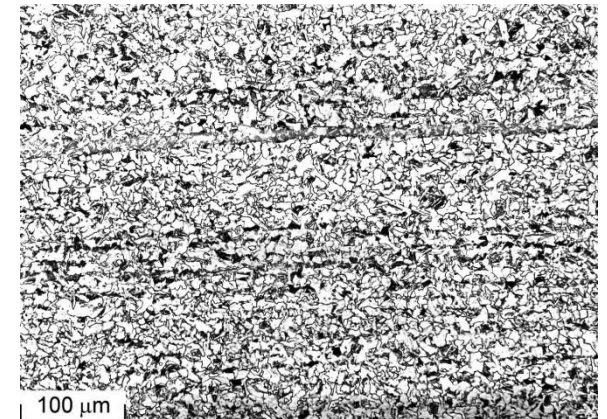
b) MA



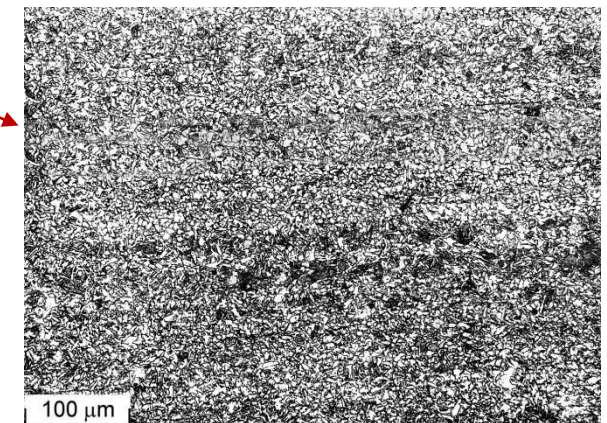
c) ZAT 2



Sección transversal del cordón de soldadura(X7 aumentos)



a) MB



d) ZAT 1

Figura BXX. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C10 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C11BN

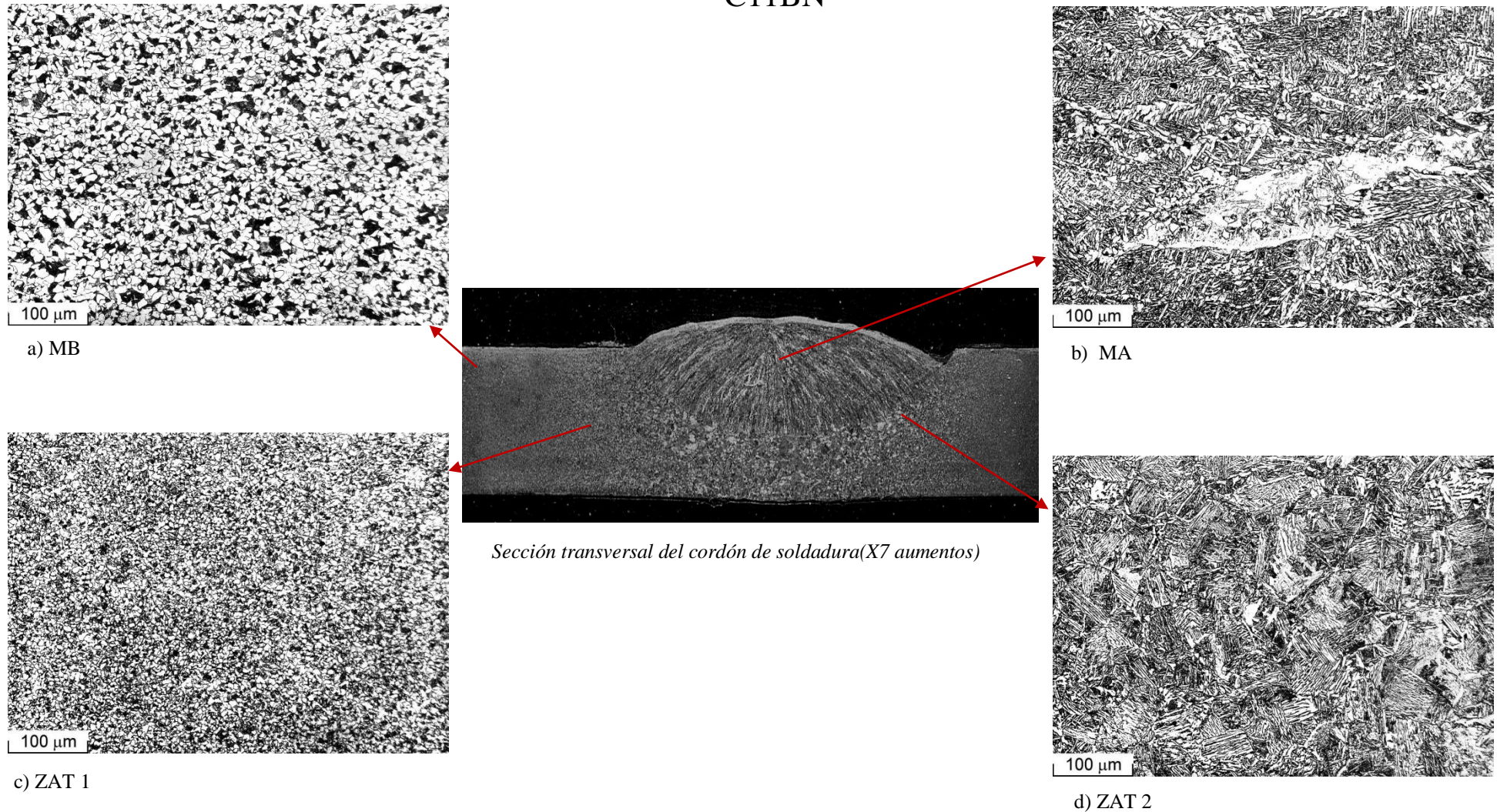


Figura BXXI. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C11 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C11AN

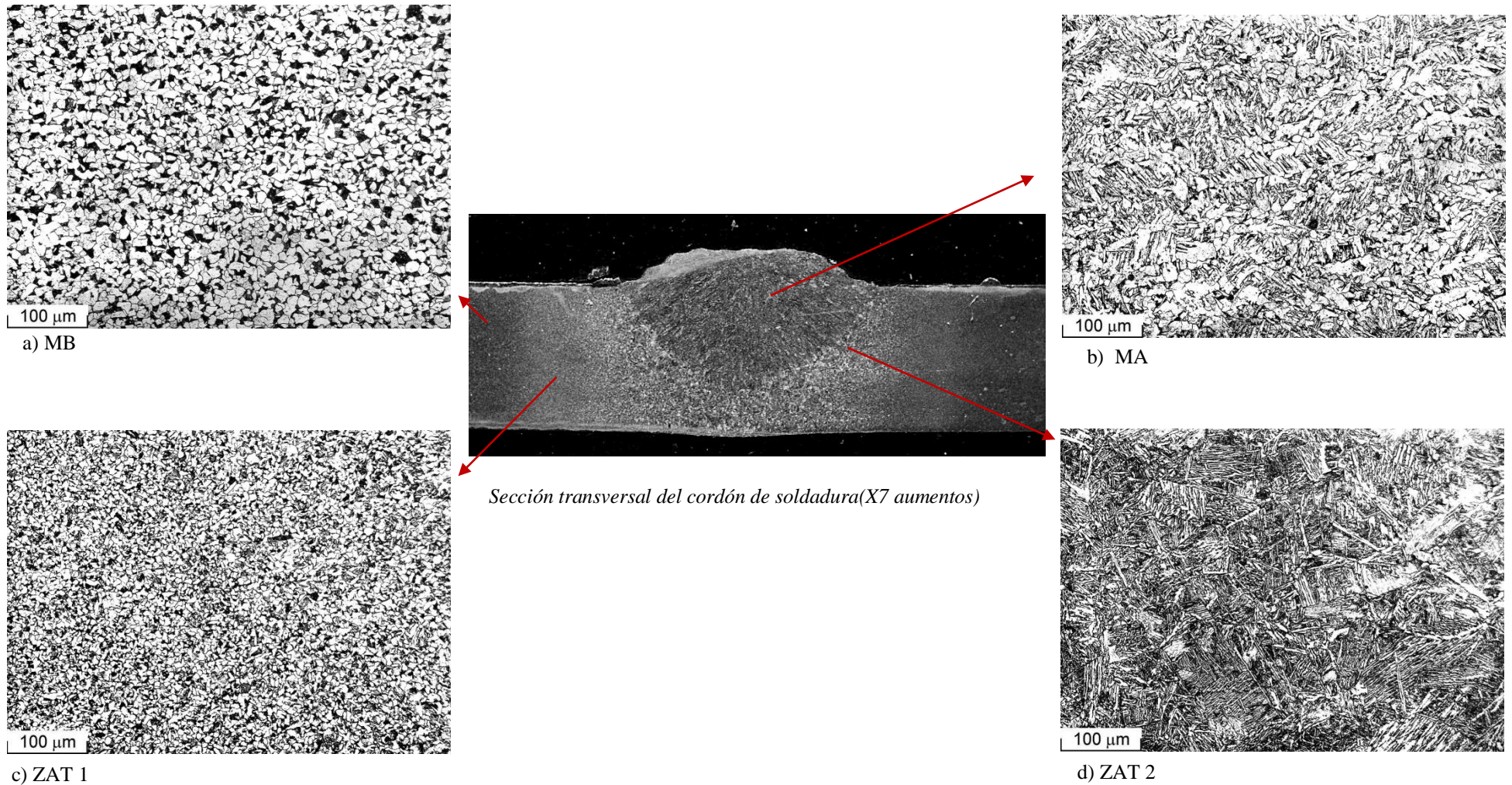


Figura BXXII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C11 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C12BN

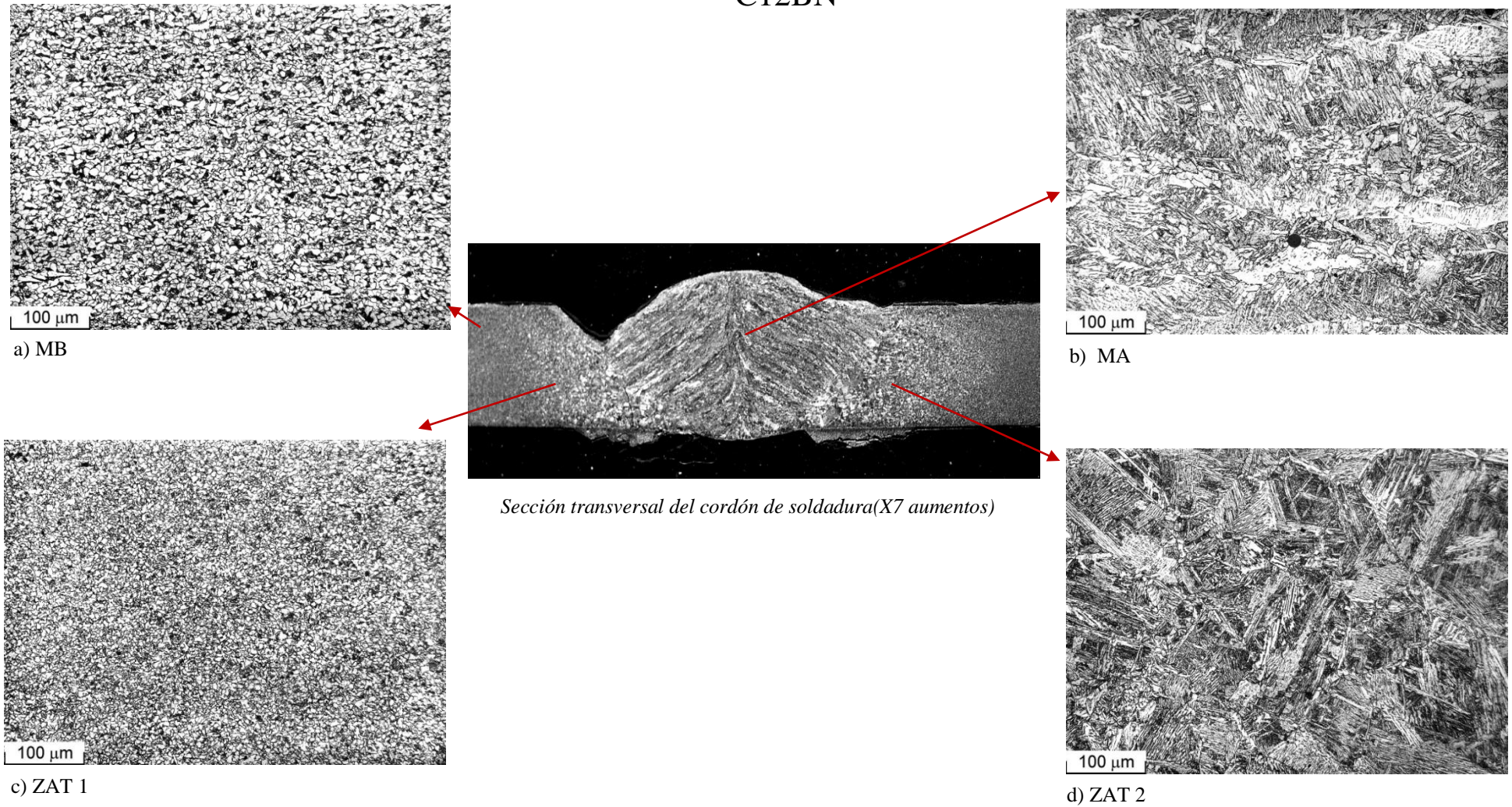


Figura BXXIII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C12 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C12AN

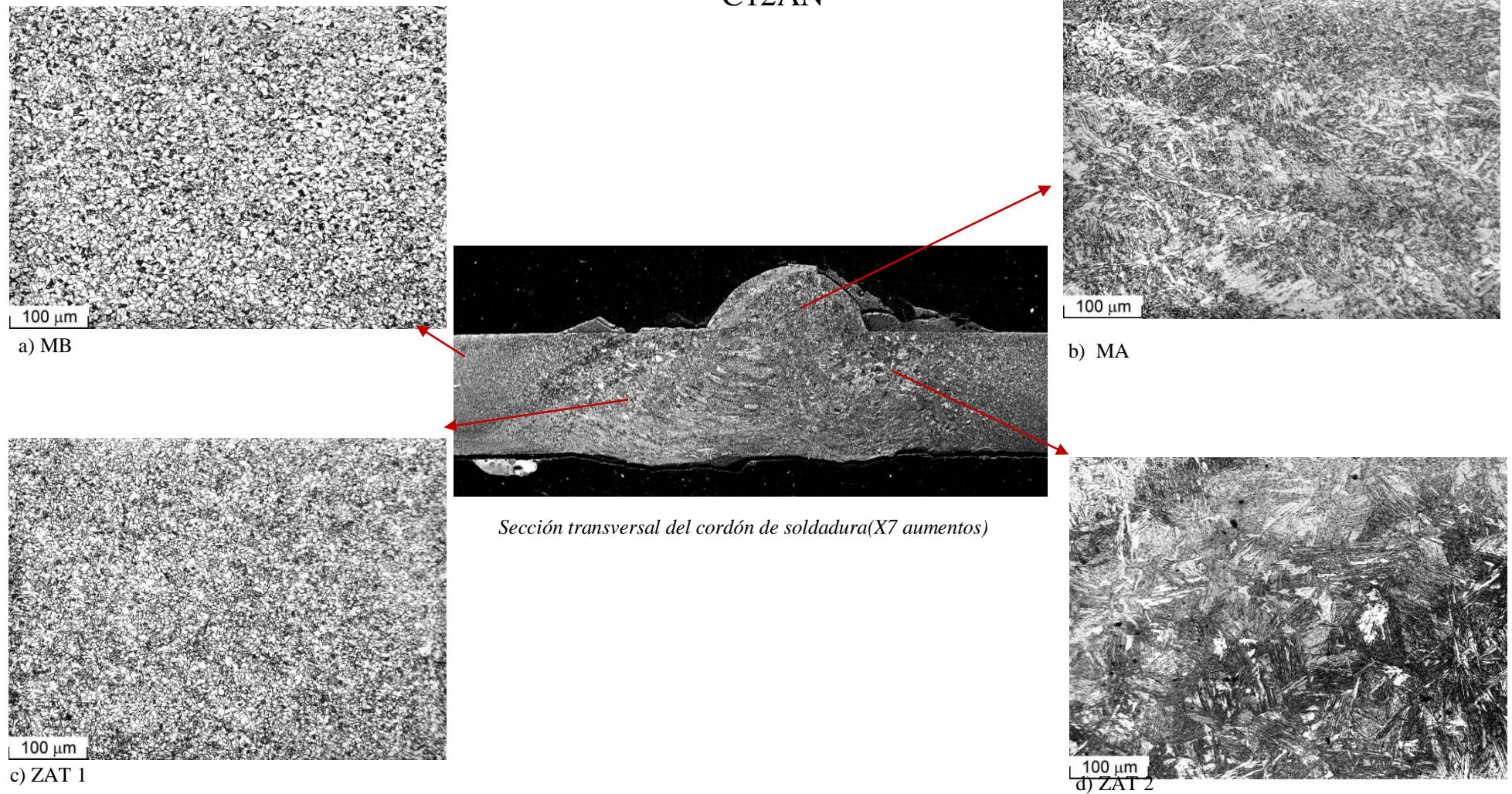
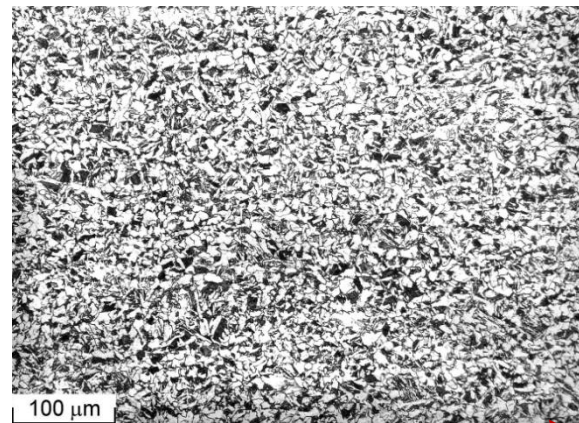
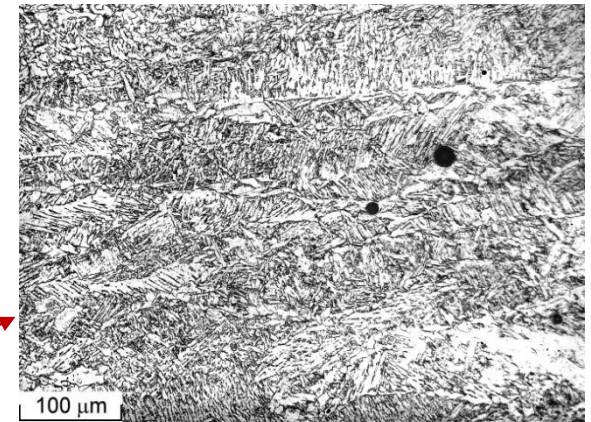


Figura BXXIV. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C12 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

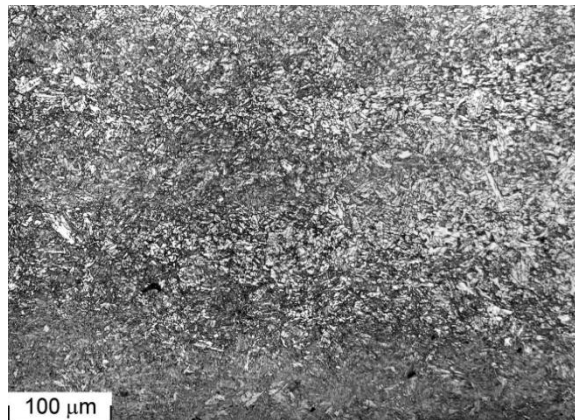
C13BN



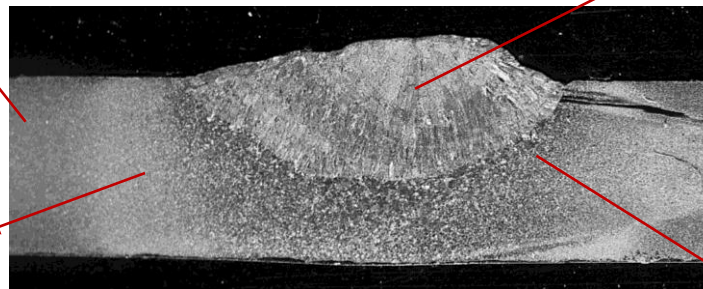
a) MB



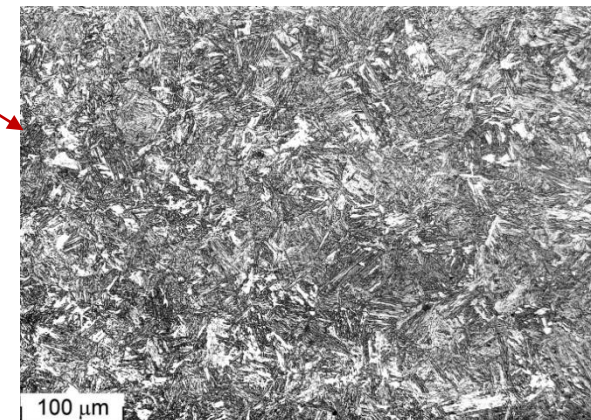
b) MA



c) ZAT 1



Sección transversal del cordón de soldadura(X7 aumentos)



d) ZAT 2

Figura BXXV. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C13 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada (X 200 aumentos). a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C13AN

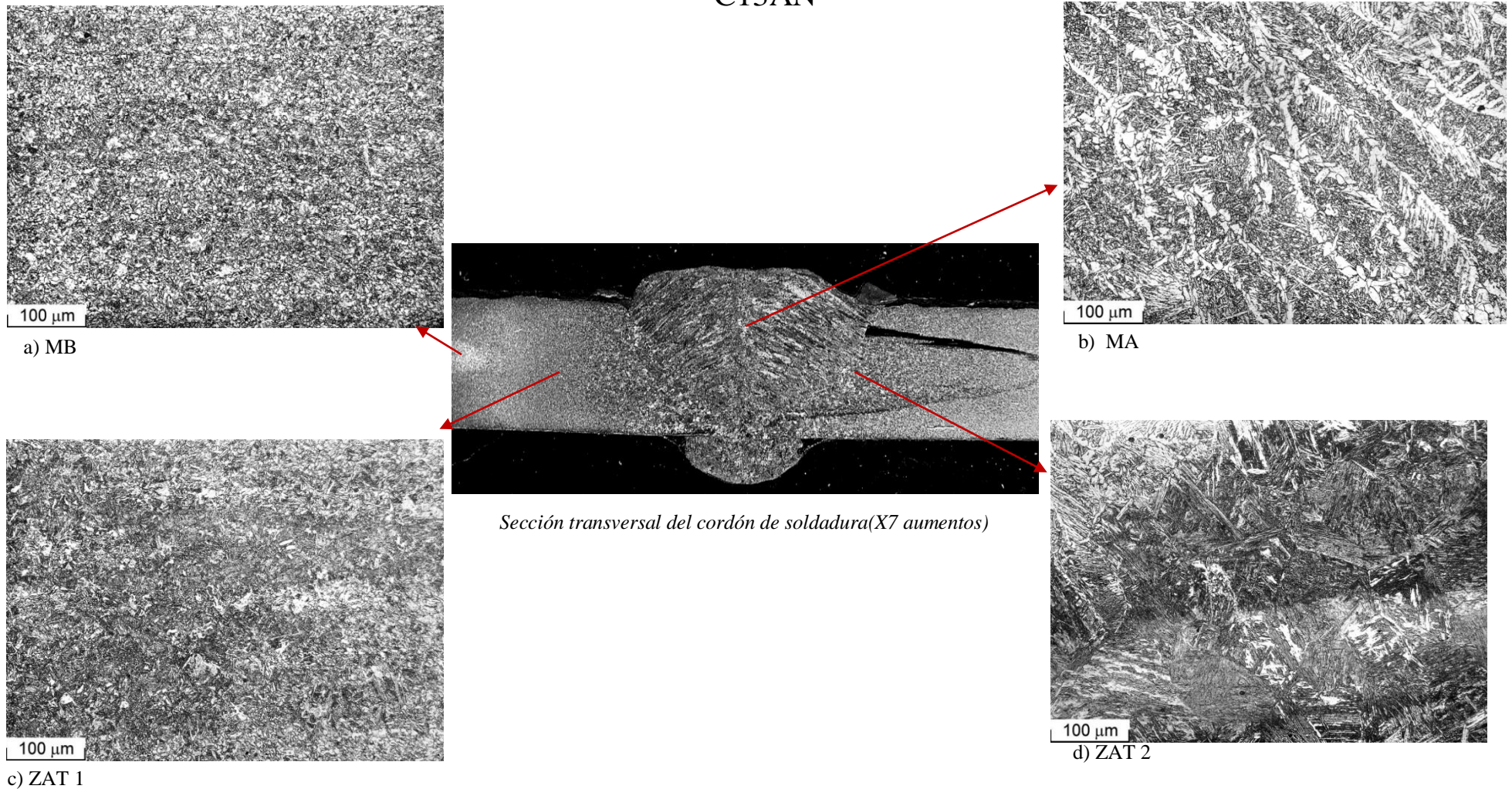
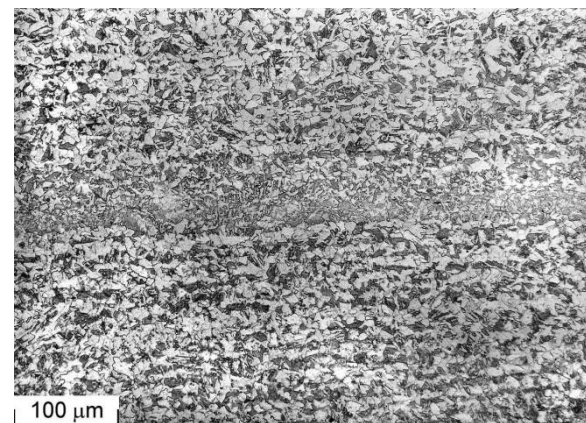
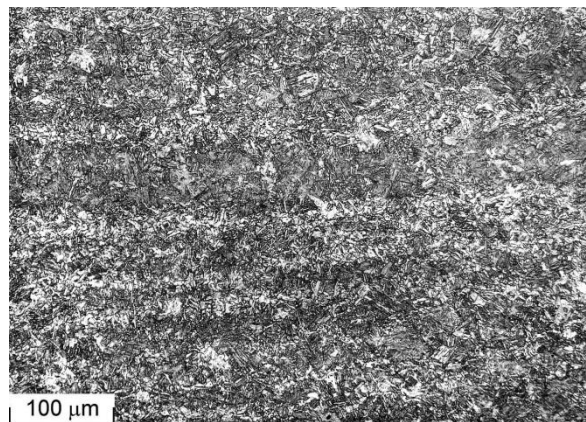


Figura BXXVI. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C13 realizado con electrodo AN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

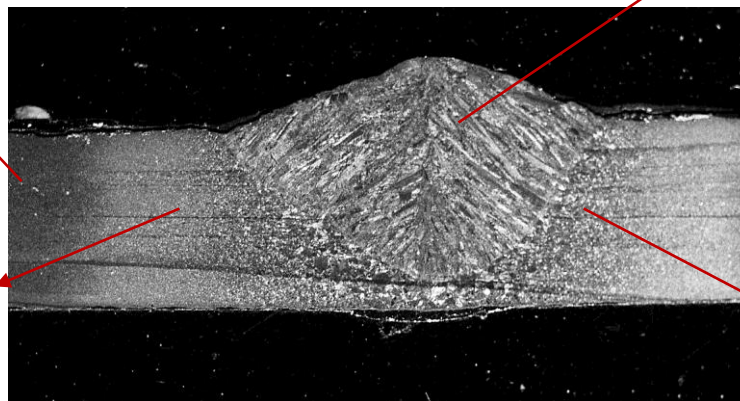
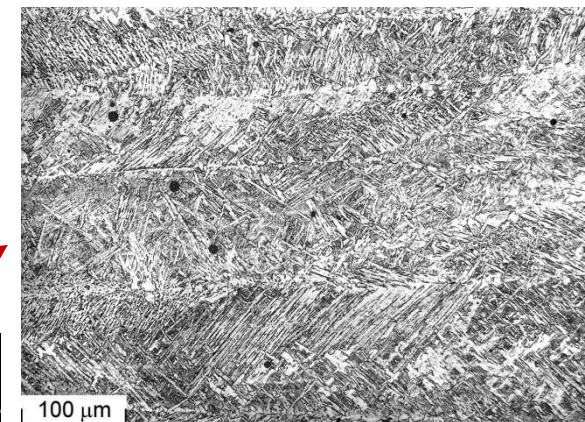
C14BN



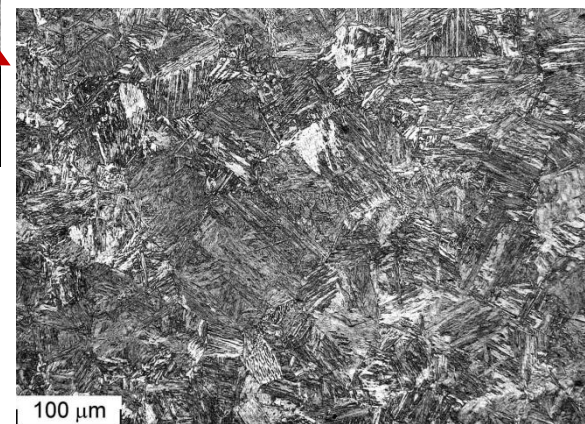
a) MB



c) ZAT 1

*Sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos)*

b) MA



d) ZAT 2

Figura BXXVII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C14 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada (X 200 aumentos). a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

C14AN

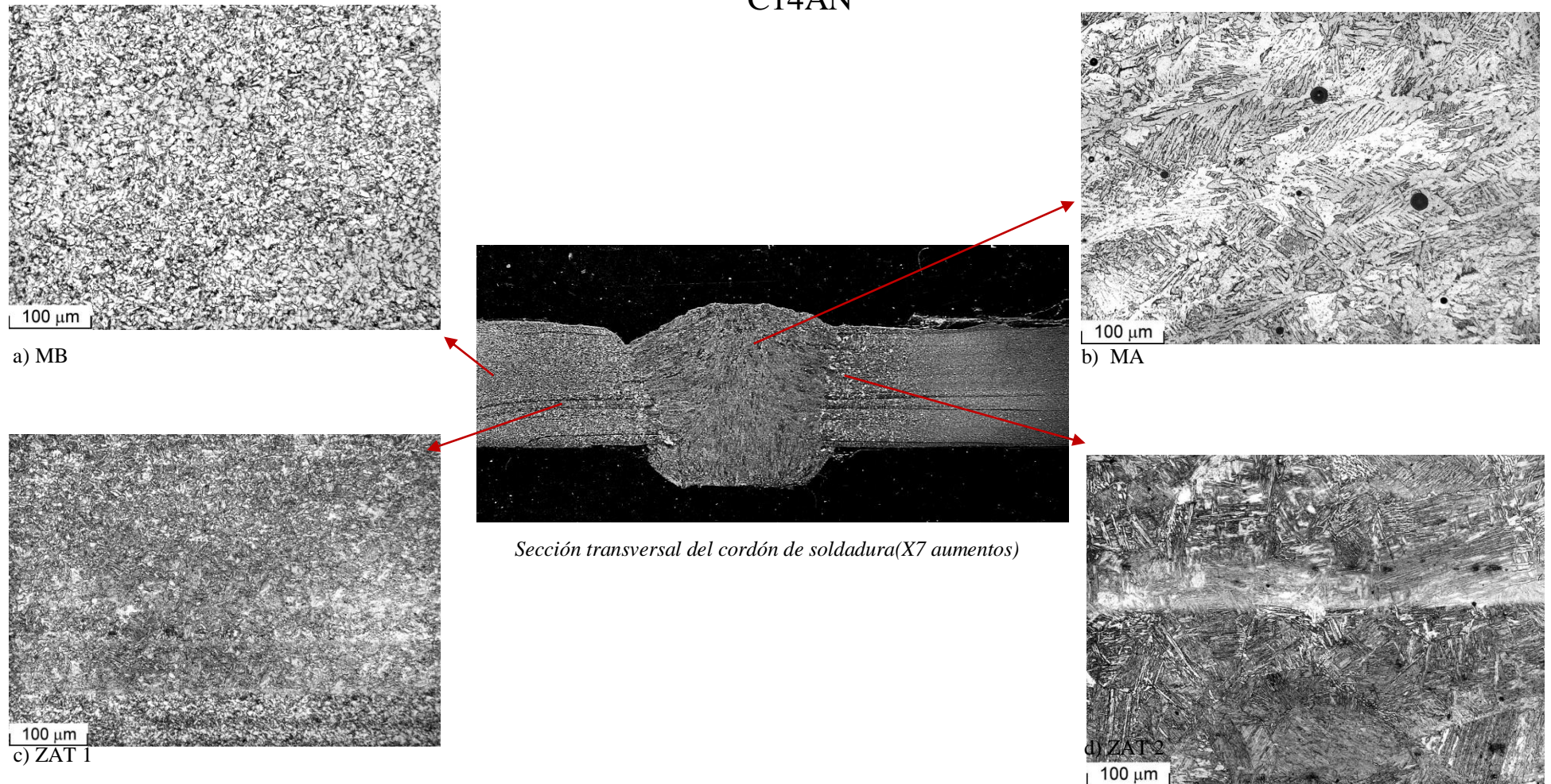


Figura BXXVIII. Macrofotografía de la sección transversal del cordón de soldadura (X7 aumentos) para el acero C14 realizado con electrodo BN. Microestructuras de las distintas zonas de la unión soldada. a) MB b) MA c) ZAT 1 y d) ZAT 2.

